

平成28年度 修士論文

LiCoO₂ および LiFePO₄ 系正極電極の
反応に寄与する電子状態

指導教員 櫻井 浩 教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム

山田 涼太

目次

第 1 章序論.....	3
1-1 背景.....	3
1-2 Li_xCoO_2 について.....	4
1-3 Li_xFePO_4 について	5
1-4 研究目的.....	6
第 2 章 原理.....	7
2-1 コンプトンプロファイル	7
第 3 章 コンプトン散乱実験	13
3-1 コンプトン散乱実験について	13
3-2 Spring-8 BL08W	14
3-3 実験装置・実験方法.....	15
3-4 試料	16
3-5 実験結果・考察.....	17
3-5-1 エネルギープロファイル	17
3-5-2 コンプトンプロファイル	20
第 4 章 Crystal14 によるシミュレーション解析	28
4-1 Crystal14.....	28
4-1-1 Hartree-Fock 法	29
4-1-2 密度汎関数(DFT)法.....	30
4-1-3 ホーエンベルク・コーンの定理	31
4-1-4 コーン・シャム理論.....	32
4-1-5 分子軌道法	33
4-2 シミュレーション解析.....	34
4-2-1 入力ファイル.....	34
4-2-2 結晶構造.....	35
4-2-3 面方位.....	36
4-2-4 電子運動量分布	37
4-2-5 Mulliken の電子密度解析.....	43
第 5 章 KKR-CPA バンド計算と電子軌道解析による考察	50
5-1 KKR-CPA バンド計算.....	50
5-3 Co サイト、O サイト、格子間の電子数推移.....	54
5-4 電子軌道解析	55
第 6 章 Li_xFePO_4	61

第7章 結論.....	66
付録.....	67
参考文献	82
学会発表および論文	83
謝辞.....	84

第 1 章序論

1-1 背景

リチウムイオン二次電池は平均放電電圧が 3.6V と高く、質量当たりのエネルギー密度が、鉛電池の約 3 倍、ニッケル水素電池の約 2 倍とほかの二次電池と比べて高いことから、スマートフォンやノート PC などの小型電子機器用電源の主流となっている。また、化石燃料の枯渇が懸念されるや、環境問題が問題になっている中、動力源として電気自動車やプラグインハイブリッド車への搭載も進んでおり、現在、世界中でさらなる高エネルギー密度化、高寿命化、高安全性に向けた材料開発、および、応用研究が進められている。

しかし、電池性能の向上、評価に不可欠であるリチウムイオン二次電池材料の充放電メカニズムはいまだ不明な点が多く、この問題の解明は世界中から期待されている。

主な二次電池の重量、および、体積当たりのエネルギー密度を Fig.1-1^[1]に示す。この図からリチウムイオン電池は、他の電池と比較して、同じ重さ、大きさであれば、より大きいエネルギーをためることができる。

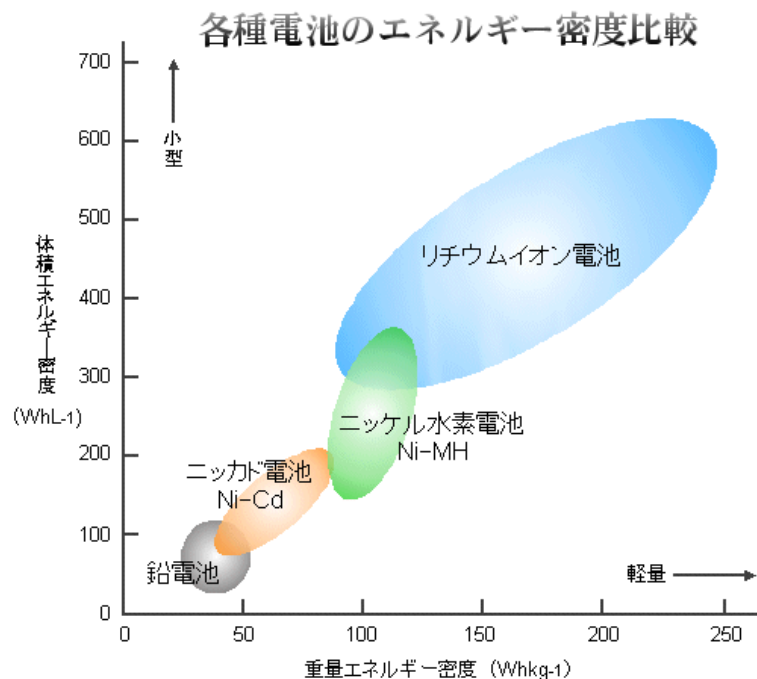


Fig.1-1 二次電池の重量および体積当たりのエネルギー密度

1-2 Li_xCoO_2 について

本研究で取り上げる Li_xCoO_2 は、リチウムイオン二次電池の正極材料として初期から広く用いられている。それは、 Li_xCoO_2 が数ある正極活物質の中でも最もバランスが良く、電子伝導性の高い材料であるからである。しかし、その導電性に関する詳しいメカニズムはいまだ解明されておらず、材料となるコバルトは希少金属であり高価であるため、解析とさらなる効率化が必要とされている。

また、ボストン・ローガン国際空港で待機中の JAL008 便の機体内部の電池が発火した事故が存在する。ボーイング 787、JAL008 便から回収されたバッテリーはリチウムコバルトタイプのものである。

このように満充電状態での安全性が十分でないことおよび環境負荷が大きいことが課題として挙げられる。^[2]

1-3 Li_xFePO_4 について

LiFePO_4 を正極材料として使用するリン酸鉄系リチウムイオン電池の特徴としては、電池内部で発熱しても結晶構造が崩壊しにくく、安全性が高い上に、鉄を原料とするためコバルト系よりもはるかに安く製造することができる。

しかし、その他のリチウムイオン二次電池の定格電圧が 3.7V 程度であるのに対し、リン酸鉄系は 3.2V 程度しかなく、エネルギー密度が低いという課題がある。^[2]

1-4 研究目的

本研究ではリチウムイオン二次電池の正極材料である Li_xCoO_2 ($x=0, 0.5, 0.625, 0.75, 1.0$) と Li_xFePO_4 ($x=0, 1$) について、コンプトン散乱実験を行い、 Li_xCoO_2 については、酸化還元軌道と電池の特性との関連を調べる。また、 Li_xFePO_4 については、酸化還元軌道と正極材料としての性質について考察する。

第 2 章 原理

2-1 コンプトンプロファイル

コンプトンプロファイルは、電子運動量密度を散乱ベクトル方向（通常、z 軸方向）に二重積分した形で表され、以下の式で定義される。^[3]

$$J(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (2-1)$$

$\rho(\mathbf{p})$ は、電子運動量密度であり、運動量表示の波動関数を二乗したものである。^[4]

$$\rho(\mathbf{p}) = |\Phi(\mathbf{p})|^2 \quad (2-2)$$

$$\Phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-3)$$

ここで、 $\Psi(\mathbf{r})$ は実空間の波動関数、 $\mathbf{p}=(P_x, P_y, P_z)$ は散乱前の電子の運動量、 n は電子の占有数であり、添え字の j は j 番目の電子を表す。 $\Phi(\mathbf{P})$ は運動量空間での電子の波動関数であり、これは実空間の波動関数 Ψ をフーリエ変換したものである。よって、コンプトンプロファイルは電子の波動関数と直結した測定量である。また、電子運動量密度は、運動量空間における波動関数の存在確率密度であり、CRYSTAL14 はこの電子運動量密度を計算することができる。このとき、非相対的運動量 p_z は式(2-4)で表される。^[5]

$$p_z = \frac{E_2 - E_1 + (E_2 \cdot E_1 / mc^2)(1 - \cos\varphi)}{\sqrt{E_1^2 + E_2^2 - 2E_1 E_2 \cos\varphi}} \times \frac{1}{\alpha} \quad (2-4)$$

ここで、式(2-4)中の E_1 は入射 X 線エネルギー、 E_2 は散乱 X 線エネルギー、 mc^2 は電子の静止エネルギー(511[keV])、 φ は散乱角[°]、 $\frac{1}{\alpha}$ は微細構造定数(137)である。

また、相対論的運動量 P_z は式(2-5)で表される。

$$P_z = \left[\frac{|q|}{2} + \frac{(E_2 - E_1)}{2} \sqrt{1 + \frac{2mc^2}{E_1 E_2 (1 - \cos \varphi)}} \right] \cdot \frac{1}{\alpha mc^2} \quad (2-5)$$

式(2-5)中の $|q|$ は式(2-6)で表される。

$$|q| = \sqrt{E_2^2 + E_1^2 - 2E_1 E_2 \cos \varphi} \quad (2-6)$$

非相対論的運動量 p_z と相対論的運動量 P_z は Fig.2-1 のように表される。このとき、入射 X 線エネルギー115.6[keV]、散乱 X 線エネルギー85~105[keV]、散乱角 90°]として計算している。Fig.2-1 からわかるように、非相対論的運動量と相対論的運動量のグラフはほとんど重なっている。よって、どちらを採用しても相違は無いと考えられる。そのため、この先の計算では、式がより簡潔である非相対論的運動量の式を使用した。

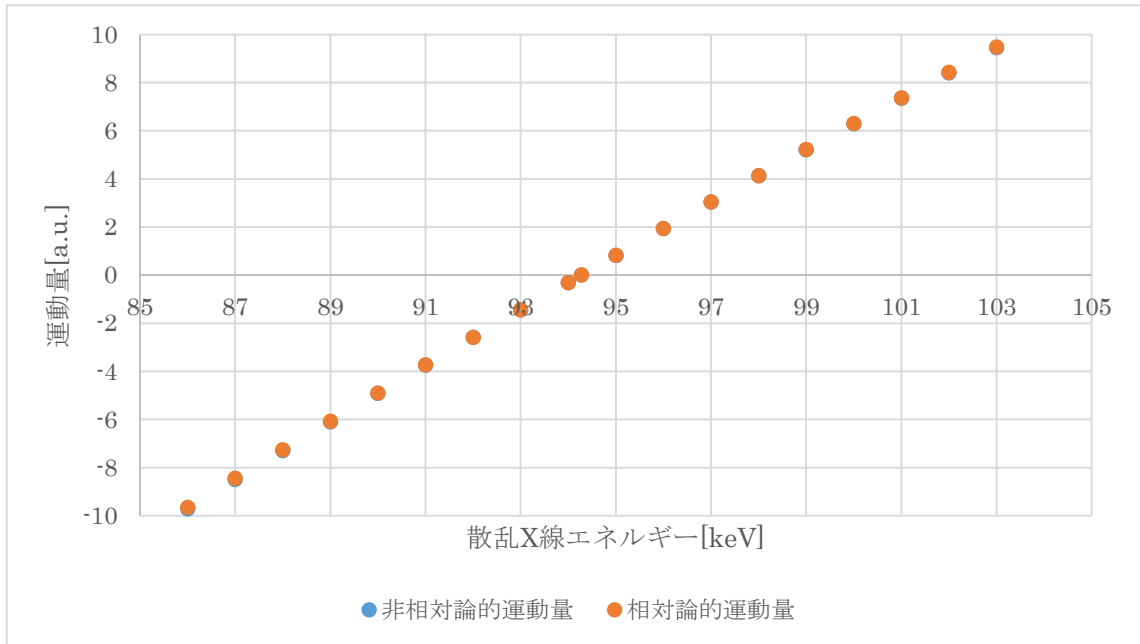


Fig.2-1 非相対論的運動量と非相対論的運動量

ここで、相対論的散乱断面積 $\left(\frac{d^2\sigma}{dE_2 d\Omega}\right)_{charge}$ は、式(2-7)で表される。(2-7)中の、

r_0 は電子の古典半径、 $E_e(p_z)$ は式(2-8)、 $\tilde{X}(|p_z|)$ は式(2-9)で表す。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dE_2 d\Omega}\right)_{charge} = \frac{r_0^2 E_2}{2 E_1} \frac{(mc^2)^2}{|q| E_e(p_z)} \cdot \tilde{X}(|p_z|) \quad (2-7)$$

$$E_e(p_z) = mc^2 \sqrt{1 + (\alpha p_z)^2} \quad (2-8)$$

$$\tilde{X}(|p_z|) = \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_2}{R_1} + 2(mc^2)^2 \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) + (mc^2)^4 \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)^2 \quad (2-9)$$

式(2-7)中の R_1 は式(2-10)、 R_2 は式(2-11)で表す。

$$R_1 = E_1 \left(E_e(p_z) + \frac{(E_1 E_2 \cos \varphi) p_z}{|q|} \alpha mc^2 \right) \quad (2-10)$$

$$R_2 = R_1 - E_1 E_2 (1 - \cos \varphi) \quad (2-11)$$

また、非相対論的散乱断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega_2 d\hbar\omega_2}$ は式(2-1-12)で表される。 $J(p_q)$ はコンプトンプロファイル、 \hbar はプランク定数、 m は電子の静止質量、 q は式(2-6)で表される。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_2 d\hbar\omega_2} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega_2}\right)_{Th} \left(\frac{m}{\hbar q}\right) \cdot J(p_q) \quad (2-12)$$

このとき、式(2-12)中のトムソン散乱における微分断面積 $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega_2}\right)_{Th}$ は式(2-13)で表される。 e_1, e_2 は偏光ベクトルである。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega_2}\right)_{Th} = r_0^2 \left(\frac{E_2}{E_1}\right) |e_1 \cdot e_2|^2 \quad (2-13)$$

しかし、今回コンプトンプロファイルの計算において、散乱断面積の補正を行っていない、Fig.2-2 に式 (2-7) ,(2-12)より計算された散乱断面積のグラフを示す。このとき、入射 X 線エネルギーは 115.6[keV]、散乱角は 90[°]、散乱 X 線エネルギーは 50~149[keV]であり、運動量は Li の電子運動量にかかわる、-10~+10 の範囲のみに注目し、運動量 0 のとき散乱断面積が 1 となるよう係数をかけた。Fig.2-2 で表されるように、散乱断面積は相対論的、非相対論的、どちらの場合でも電子運動量 0 付近において直線で近似でき、ここでコンプトンピークが左右対称となるためグラフの左右を重ね合わせると平均して X 軸に平行な直線となり一様な数値として打ち消されるため、散乱断面積については無視できるものとした。

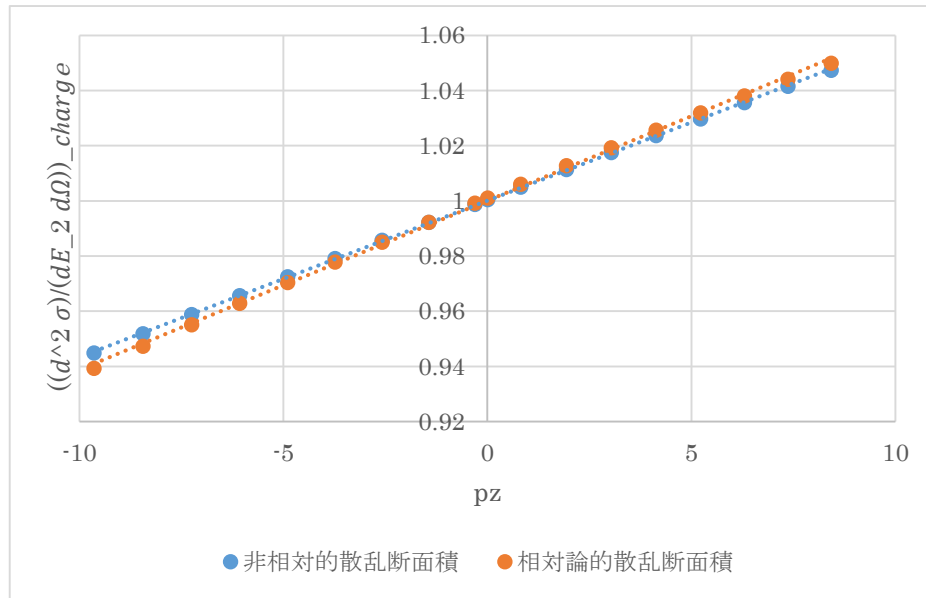


Fig.2-2 散乱断面積

また、吸収係数 μ [cm^{-1}]は式(2-14)で表す。

$$\mu = n\sigma \quad (2-14)$$

式(2-14)中の σ は σ_{tot} であり、式(2-15)で表される。

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ph} + \sigma_C + \sigma_{el} \quad (2-15)$$

式(2-15)中の σ_{ph} 、 σ_C 、 σ_{el} はそれぞれ、光電効果、弾性散乱断面積、非弾性散乱断面積における係数であり、式(2-16)で求められる。

$$\ln \sigma = \sum_{i=0}^3 A_i (\ln E)^i \quad (2-16)$$

式(2-2-16)中の A_0, A_1, A_2, A_3 は、光電効果、弾性散乱断面積、非弾性散乱断面積より与えられるエネルギーであり、 E は散乱 X 線エネルギーである。また、式(2-17)中の n は密度 ρ 、アボガドロ数 N_A 、原子量 M_A で表され、式(2-17)にこれを示す。

$$n = \rho \frac{N_A}{M_A} \quad (2-17)$$

このとき、吸収断面積は試料の厚さを $T[\text{cm}]$ として、式(2-18)で表される。

$$\frac{I_0}{I} = \exp(-\mu T) \quad (2-18)$$

Fig.2-3 に式 (2-18) より計算された試料厚さ 0.1、0.5、1.0、2.0[cm]のときの LiMn_2O_4 の吸収断面積のグラフを示す。このとき、散乱 X 線エネルギーは 50~149[keV]であり、運動量は Li の電子運動量にかかわる、-10~+10 の範囲のみに注目し、運動量 0 のとき散乱断面積が 1 となるよう係数をかけた。

また、アボガドロ数を 6.02×10^{23} とし、それぞれの原子量、 LiMn_2O_4 の密度を $2.2\text{cm}^3/\text{g}$ として各原子に密度を割り当てた値 ρ 、 A_0, A_1, A_2, A_3 は Table.2-1 に示す。

Fig.2-3 で表されるように、吸収断面積は電子運動量 0 付近において直線で近似できるため、散乱断面積と同様に無視できるものとした。

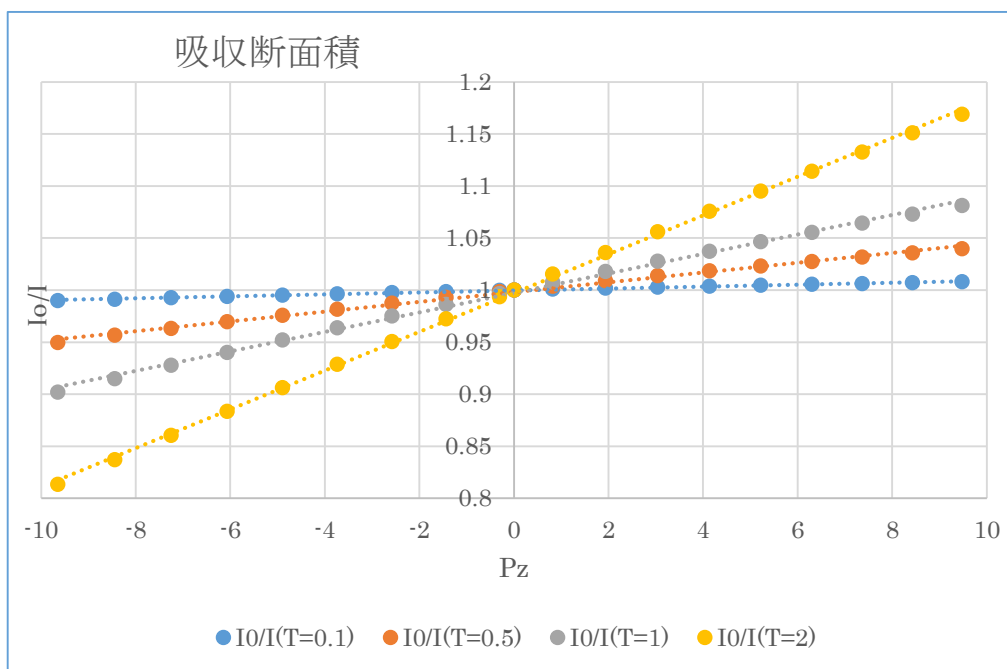


Fig.2-3 LiMn_2O_4 の吸収断面積

Table.2-1 Li,Mn,O の原子量、密度、 A_0, A_1, A_2, A_3

	原子量	密度	Ai	光電効果	弾性散乱	非弾性散乱
Li	6.94	0.0837	A1	7.7537	1.34366	-1.09E+00
			A2	-2.81801	1.82E-01	1.03E+00
			A3	-2.42E-01	-4.24E-01	-1.90E-01
			A4	2.63E-02	2.66E-02	7.80E-03
Mn	54.9	1.32	A1	1.49E+01	5.84604	-2.47E-01
			A2	-1.79872	2.14E-01	1.50E+00
			A3	-2.84E-01	-3.60E-01	-2.39E-01
			A4	2.22E-02	1.91E-02	8.93E-03
O	16	0.772	A1	1.17E+01	3.77239	-1.74E+00
			A2	-2.57229	-1.49E-01	2.18E+00
			A3	-2.06E-01	-3.07E-01	-4.49E-01
			A4	1.99E-02	1.67E-02	2.65E-02

第 3 章 コンプトン散乱実験

3-1 コンプトン散乱実験について

コンプトン散乱実験では、散乱 X 線のエネルギー分布を測定することにより、電子運動量密度分布の情報を取得する。エネルギースペクトルの測定法には、半導体検出器を使用するエネルギー分散型と分光結晶による波長分散型がある。エネルギー分散型での検出効率は 1 に近いが運動量分解能は約 $0.5 \text{ atomic unit (a.u.)}$ 程度に限定される。一方、波長分散型での検出効率は 10^{-3} 程度となり、非効率的であるが運動量分解能は約 0.1 a.u. となり、より高分解能な測定が可能である。

通常、物質の逆格子定数は 1 a.u. 程度であるため、特に高い統計精度が必要な実験以外は結晶分光法が用いられる。ここで、 atomic unit （原子単位）は、 e (電子の電荷) = m (電子の静止質量) = \hbar (プランク定数) = 1、 c (光速) = $1/\alpha$ (α : 微細構造定数)とした原子単位系であり、長さの 1 a.u. はボーア半径 : 0.529 \AA 、運動量の 1 a.u. は $1.99 \times 10^{-24} \text{ kgm/s}$ である。

入射 X 線は、数十 keV 以上の高エネルギー X 線を使用する。インパルス近似が成り立つエネルギーを用いることが実験の必要条件であり、また十分なコンプトン散乱強度を得るため、試料に含まれる元素の K 吸収端より十分高いエネルギーの入射 X 線が必要である。Be などの軽元素では、 20 keV 程度の入射 X 線でも上記の近似が成り立つので、アンジュレーター光を使用した結晶分光測定で 0.02 a.u. の分解能が可能であるが、遷移金属元素を含む試料の場合 60 keV 以上、希土類元素を含む場合では 100 keV 以上でなければ測定は困難である。このエネルギー領域では大強度のフォトンフラックスを得ることが難しいため、エネルギー分解能よりも検出効率を重視した分光器が採用されている。

Spring-8 では *cauchois* 型の分光器が採用されている。次節にて Spring-8 に導入されているコンプトン散乱分光器について述べる。

3-2 Spring-8 BL08W

コンプトン散乱実験は、兵庫県の播磨科学公園都市内にある大型放射光施設 Spring-8 BL08W のステーション A にて行った。

BL08W は 100~120 keV および 180~300 keV のエネルギー範囲中の直線的あるいは楕円形に偏光された X 線を用いたコンプトン散乱分光学のために設計されている。分光学は、物質のフェルミ面および磁気に関する研究に広く適用されている。

ビームラインは 2 つの実験ステーションに分かれる。ステーション A は、楕円偏光した X 線を使用し、高い統計精度を必要とする磁気コンプトン散乱実験用として設計されている。115keV の X 線の使用は、5f 軌道物質までの実験を可能とする。また、300keV となると、すべての物質の測定を可能にする。最大磁場 3T、最小変極時間 5 秒である超電導磁石が磁気コンプトン散乱実験用に準備されている。10 個の受素子から成る Ge 半導体検出器も 300keV の X 線を使用した実験のために用意されている。

さらに、このビームラインでは高エネルギーブラッグ散乱、高エネルギー磁気散乱、高エネルギー X 線蛍光分析などの研究も可能である。

BL08W は高エネルギー高フラックス X 線を得るため、wiggler を光源とし、Johann 型の Si(400)モノクロメーターを使用している。試料位置でのビームサイズは約 3.0mm(h)×0.3mm(w)であり、光子フラックスは 115.6keV において 5×10^{12} photons/sec、エネルギー幅 ($\Delta \hbar \omega_1$) は 128eV である。

得られたエネルギープロファイルは、バックグラウンド除去、試料内での多重散乱除去および自己吸収の補正、散乱断面積の補正をした後、運動量は変換する。以上により得られたコンプトンプロファイル $J(p_z)$ は、電子運動量密度の散乱ベクトル方向に対する二重積分量である。

3-3 実験装置・実験方法

Fig.3-1 に実験配置図を示した。実験は SPring-8 の BL08W stationA で行った。光源であるウィグラーから放射された入射 X 線をモノクロメーターを用いて単色化、集光して実験室に導く。高さ 2mm×幅 1.8mm のスリットを通してバックグラウンドを軽減させた後、115keV の入射 X 線を試料にあてる。入射 X 線に対して 165° 方向へ後方散乱した X 線はゲルマニウムの分光器によって 70~90keV の X 線として分光され、Cauchy 型 X 線分光計で散乱 X 線のエネルギースペクトルとして検出される。測定は、真空、室温下で行われた。全運動量分解能は 0.1[a.u.]であった。

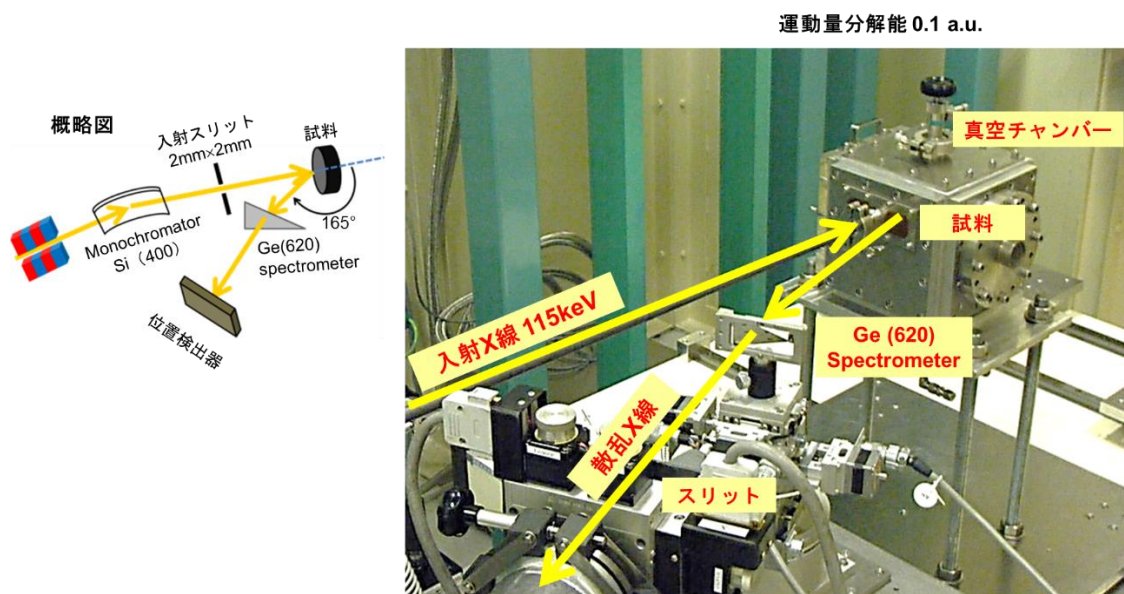


Fig. 3-1 実験配置図

3-4 試料

試料となる多結晶の Li_xCoO_2 ($x=0, 0.5, 0.625, 0.75, 1$) は共同研究者である立命館大学の折笠准教授の指導のもと、京都大学で作成された。試料は、化学的にリチウムを抽出することにより調整されたもので、市販の LiCoO_2 をアルゴン雰囲気グローブボックス内で NO_2BF_4 と $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ と混合され、攪拌後、溶液をろ過し、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ で洗浄し、真空中で乾燥した。組成物は誘導結合プラズマ(ICP)測定によって測定され、これらを冷間静水圧プレスすることにより、調製された試料のペレットを得た。ペレットの大きさは、コンプトンプロファイル測定に適用するために直径 10mm、厚さ 2mm である。



Fig.3-2 試料

3-5 実験結果・考察

3-5-1 エネルギープロファイル

コンプトン散乱実験を行うことで散乱 X 線のエネルギースペクトルを得ることができる。これは散乱 X 線強度を X 軸 1~672ch で表されたもので、(3-1)式により ch を散乱 X 線エネルギーに変換する。得られたエネルギープロファイルを Fig.3-3~Fig.3-7 に示す。

$$E = a \times ch^2 + b \times ch + c \quad (3-1)$$

E : 散乱 X 線エネルギー[keV]

ch : X 軸チャンネル(1~672)

a : エネルギー校正係数 a (0.00001528886)

b : エネルギー校正係数 b (0.02397664)

c : エネルギー校正係数 c (69.98885)

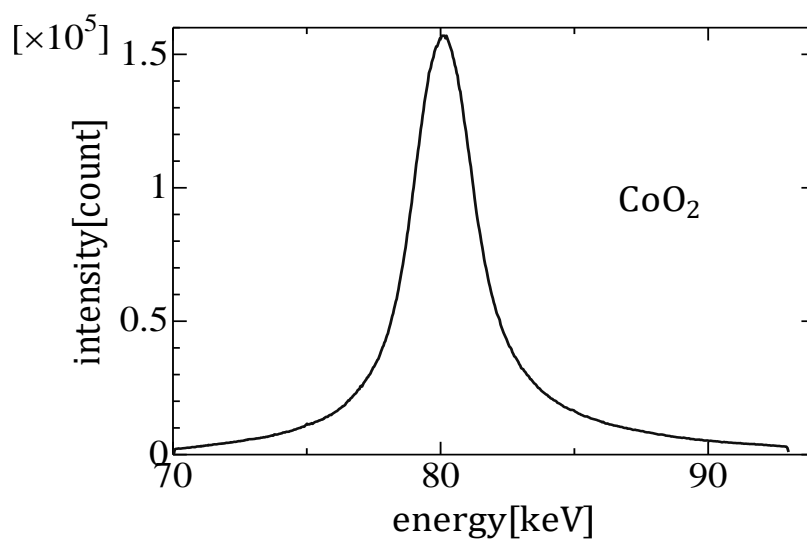


Fig.3-3 CoO₂ のエネルギープロファイル

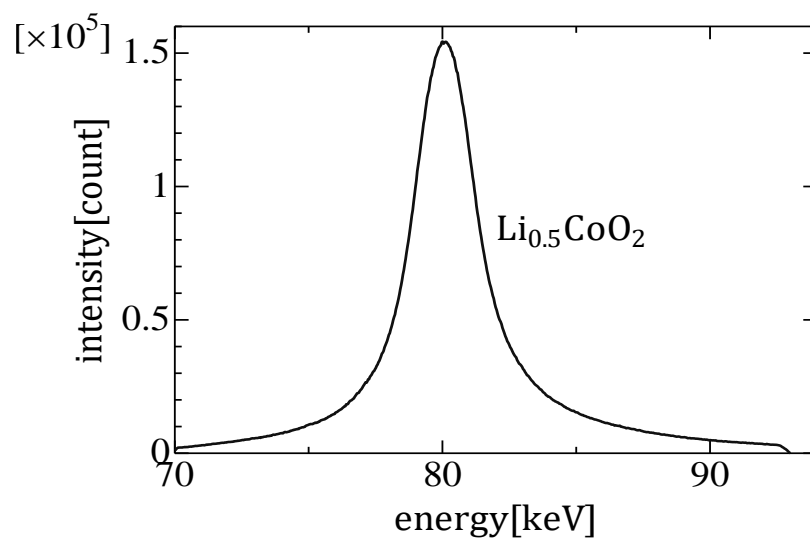


Fig.3-4 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ のエネルギープロファイル

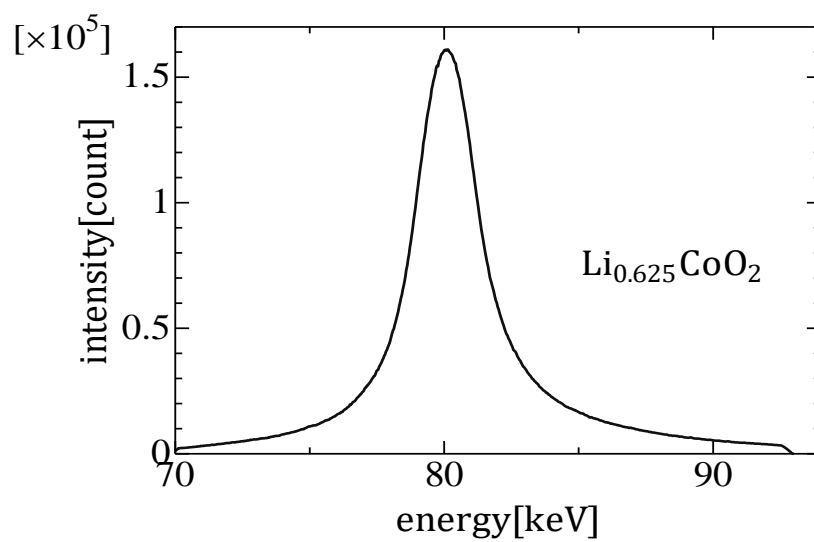


Fig.3-5 $\text{Li}_{0.625}\text{CoO}_2$ のエネルギープロファイル

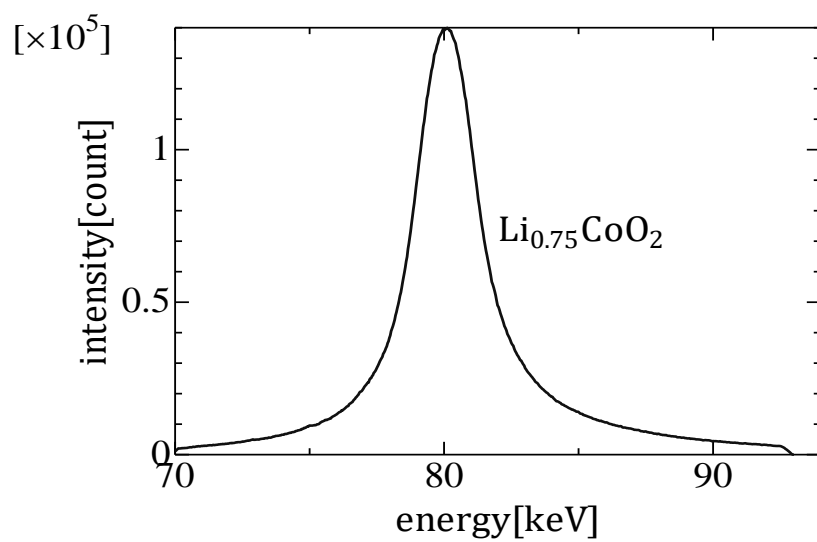


Fig.3-6 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ のエネルギープロファイル

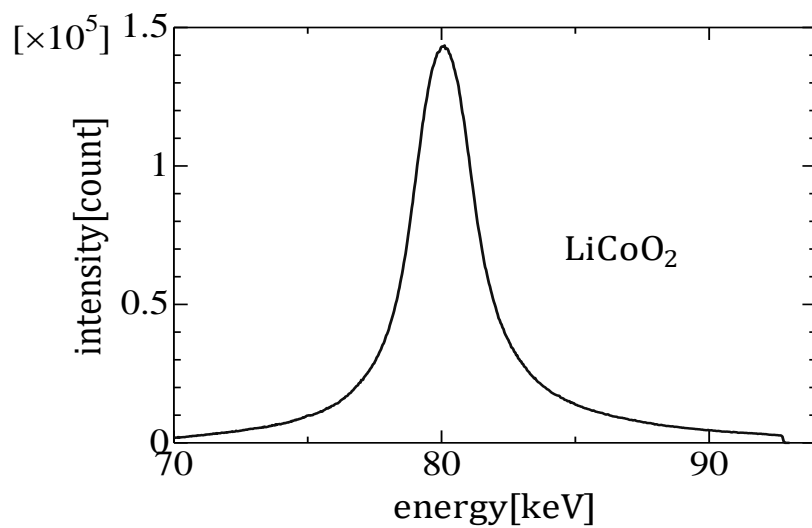


Fig.3-7 LiCoO_2 のエネルギープロファイル

3-5-2 コンプトンプロファイル

コンプトン散乱実験を行い、二次元検出器により散乱 X 線のエネルギースペクトルを得た。得られたエネルギースペクトルからバックグラウンドおよび多重散乱の補正を行い、求めたエネルギースペクトルの横軸を運動量へと変換する。変換には以下の式を用いた。

$$\frac{p_z}{mc} \cong \frac{E_2 - E_1 + \left(\frac{E_1 E_2}{mc^2}\right)(1 - \cos \theta)}{\sqrt{E_1^2 + E_2^2 - 2E_1 E_2 \cos \theta}} \quad (3-2)$$

ここで、 E_1 は入射 X 線のエネルギー、 E_2 は散乱 X 線のエネルギー、 θ は X 線の散乱角、 m は電子の質量、 c は光の速度である。

バックグラウンド、多重散乱の補正

以上より得られたコンプトンプロファイルを Fig.3-8~Fig.3-12 に示す。なお、誤差計算の結果、エラーバーはごく小さいので省略した。

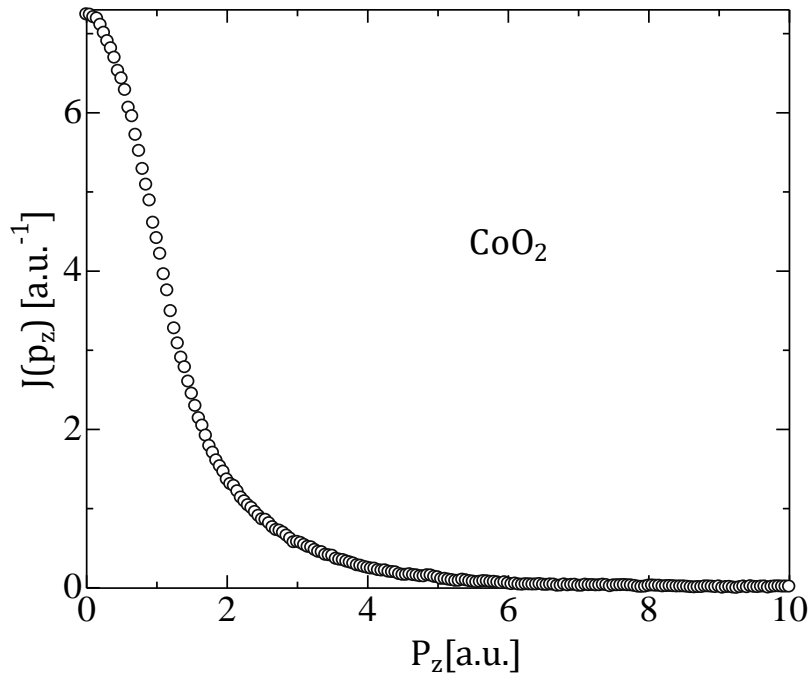


Fig.3-8 CoO₂ のコンプトンプロファイル

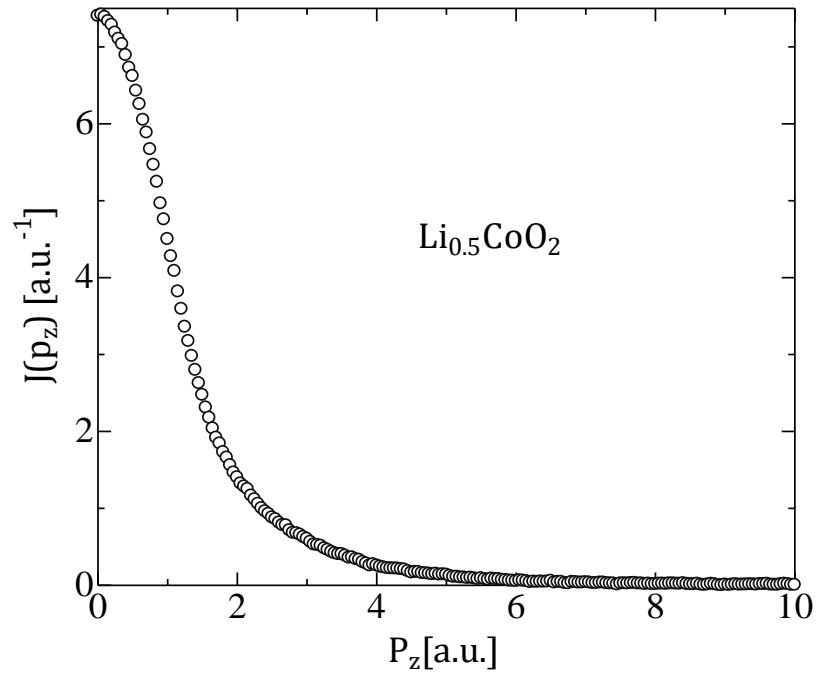


Fig.3-9 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ のコンプトンプロファイル

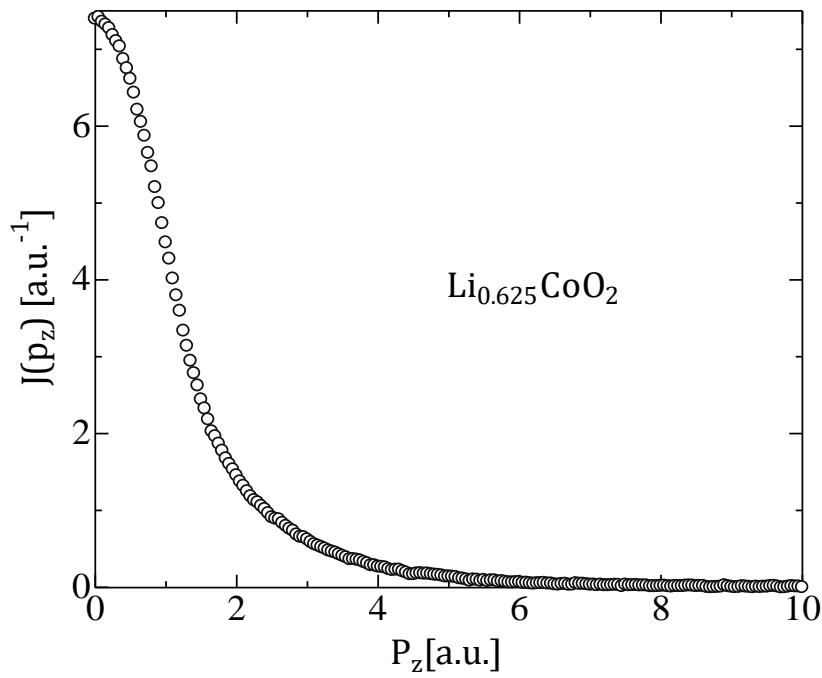


Fig.3-10 $\text{Li}_{0.625}\text{CoO}_2$ のコンプトンプロファイル

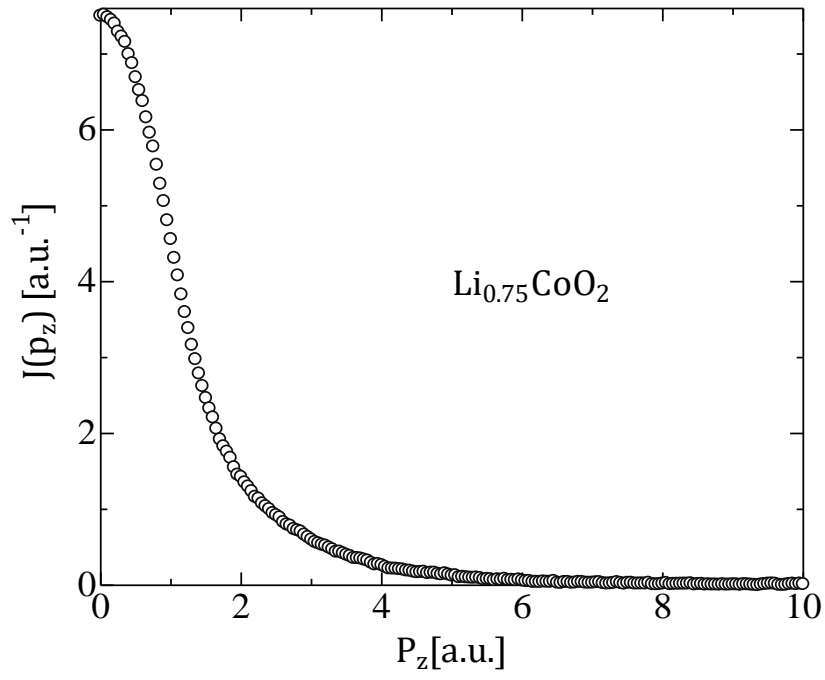


Fig.3-11 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ のコンプトンプロファイル

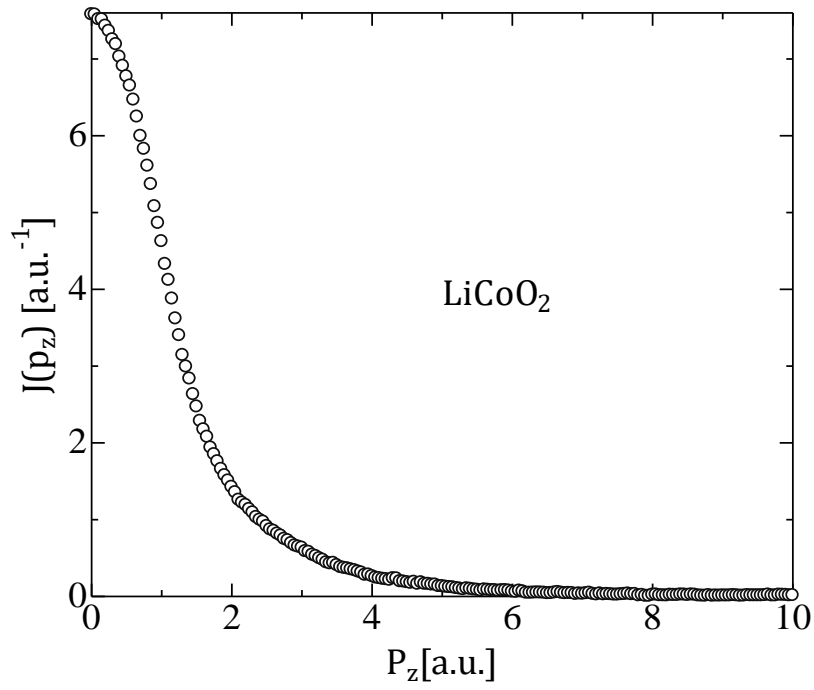


Fig.3-12 LiCoO_2 のコンプトンプロファイル

比較しやすくするためコンプトンプロファイルの面積が1になるよう規格化したものを Fig.3-13~Fig.3-17 に示す。

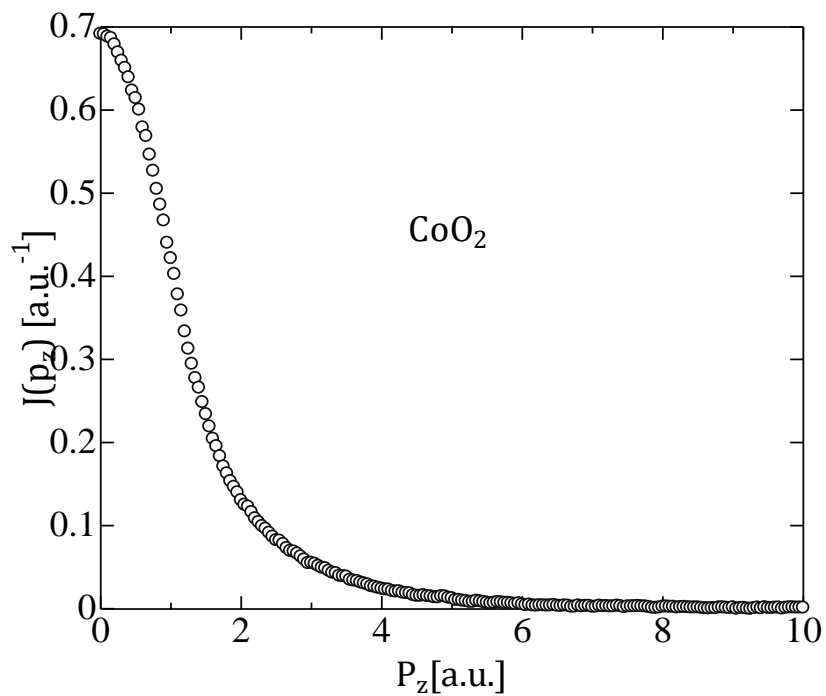


Fig.3-13 CoO_2 のコンプトンプロファイル(規格化)

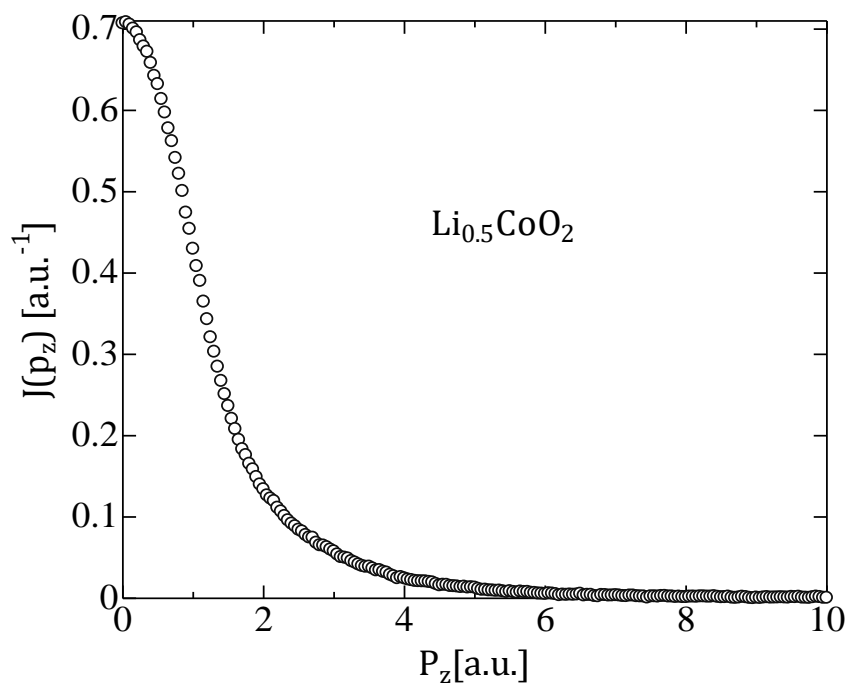


Fig.3-14 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ のコンプトンプロファイル(規格化)

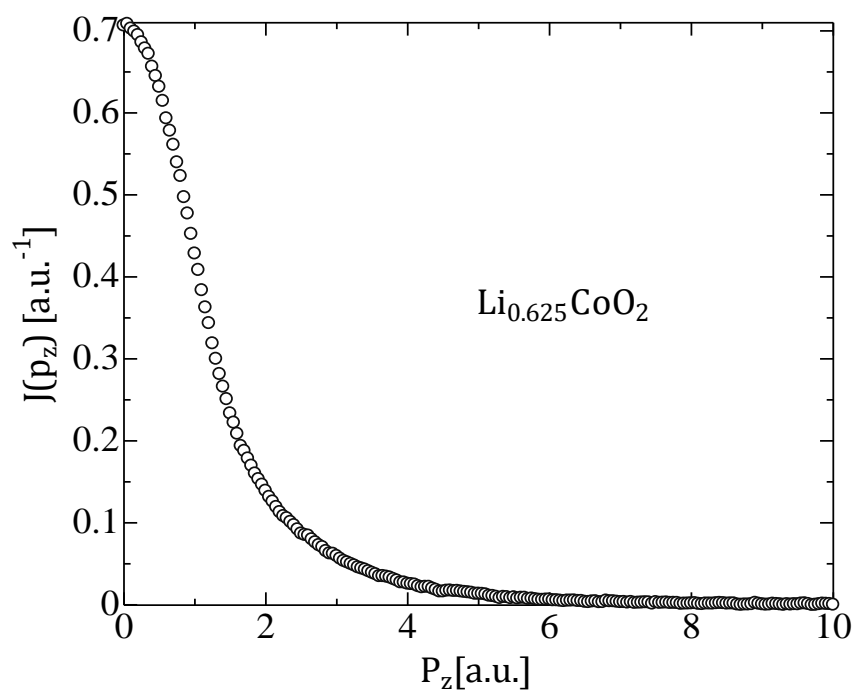


Fig.3-15 $\text{Li}_{0.625}\text{CoO}_2$ のコンプトンプロファイル(規格化)

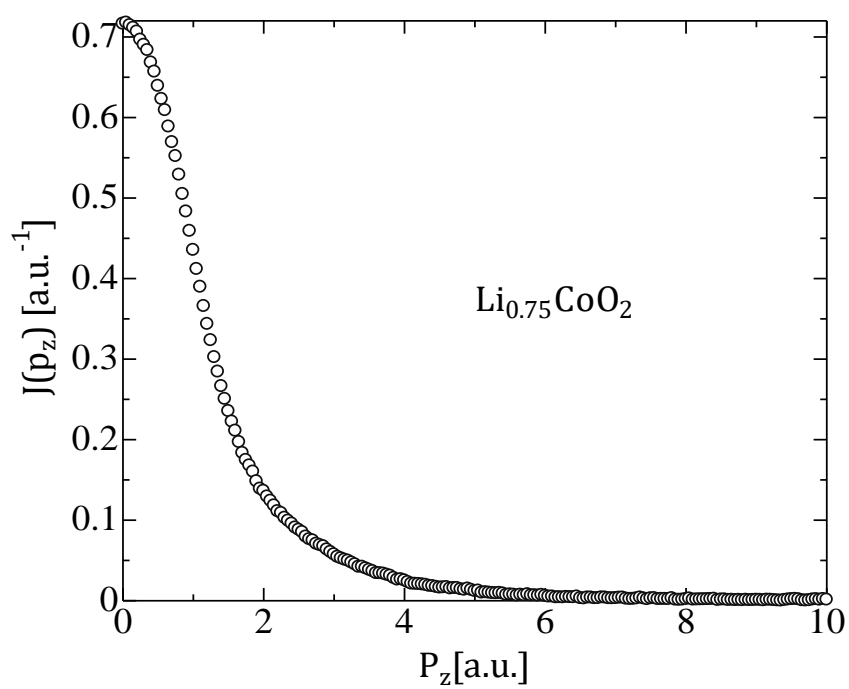


Fig.3-16 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ のコンプトンプロファイル(規格化)

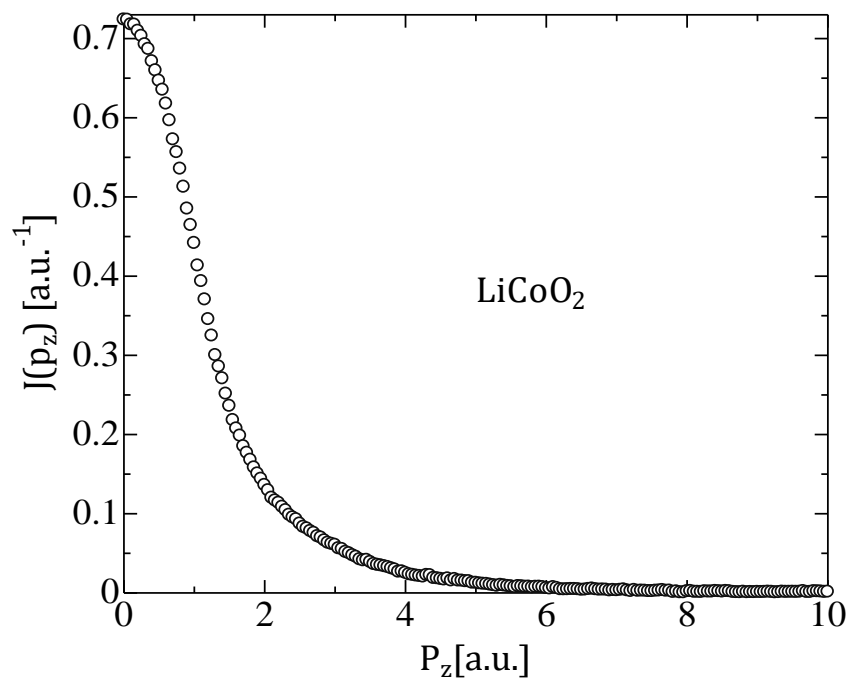


Fig.3-17 LiCoO_2 のコンプトンプロファイル(規格化)

0~1[a.u.]の範囲に着目すると、コンプトンプロファイルが Li の組成に依存していることが見て取れる。これにより、 Li 組成の違いによるコンプトンプロファイルの差の検出に成功した。

ここで、Li の増加が与える影響を考察するため、Li の組成が大きい試料のプロファイルと小さい試料のプロファイルとの差分をとったものを Fig.3-18 ~Fig.3-27 に示す。

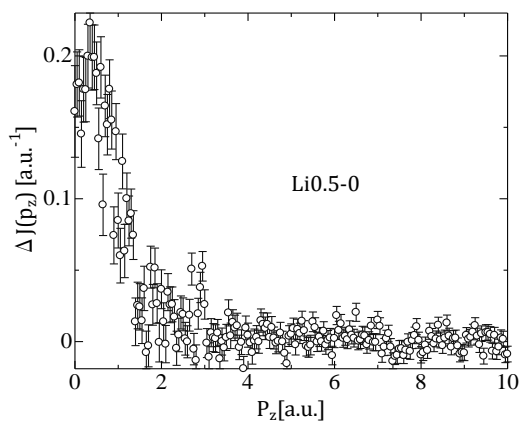


Fig.3-18 Li0.5-0 の差分プロファイル

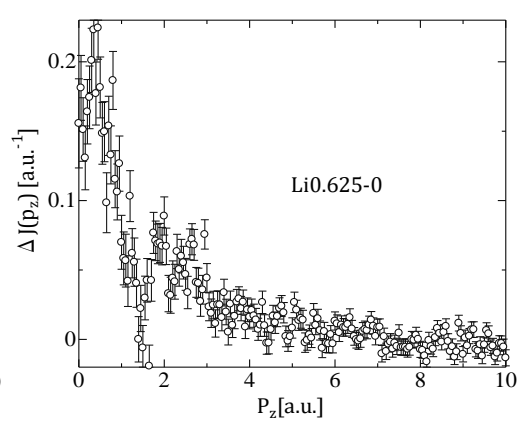


Fig.3-19 Li0.625-0 の差分プロファイル

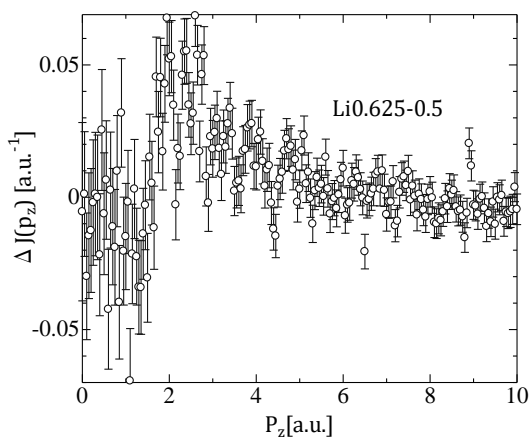


Fig.3-20 Li0.625-0.5 の差分プロファイル

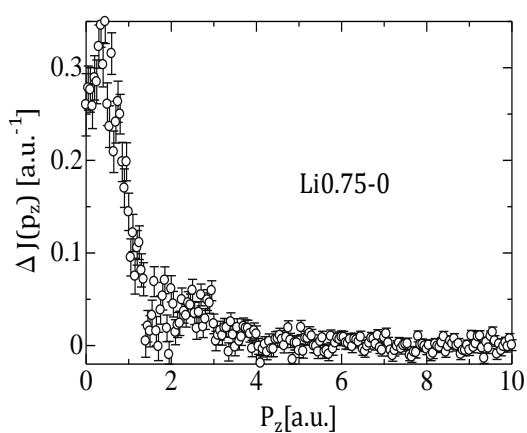


Fig.3-21 Li0.75-0 の差分プロファイル

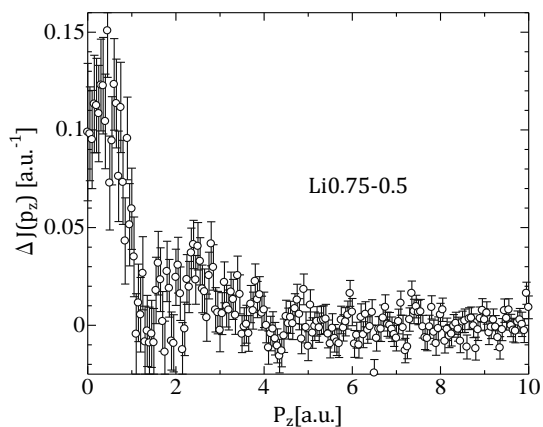


Fig.3-22 Li0.75-0.5 の差分プロファイル

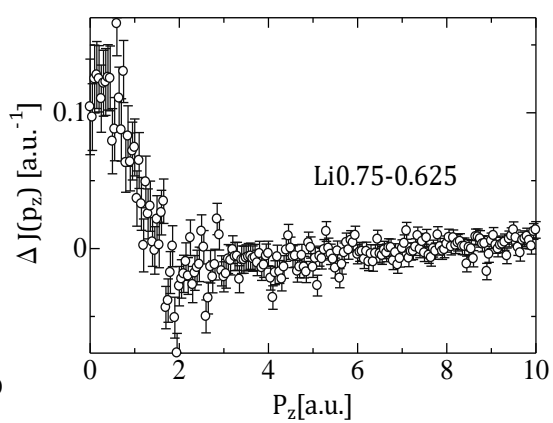


Fig.3-23 Li0.75-0.625 の差分プロファイル

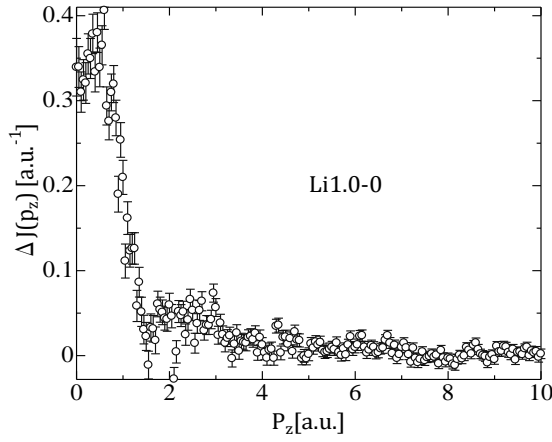


Fig.3-24 Li1.0-0 の差分プロファイル

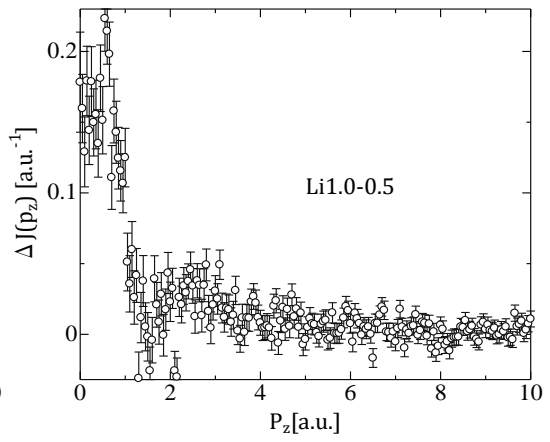


Fig.3-25 Li1.0-0.5 の差分プロファイル

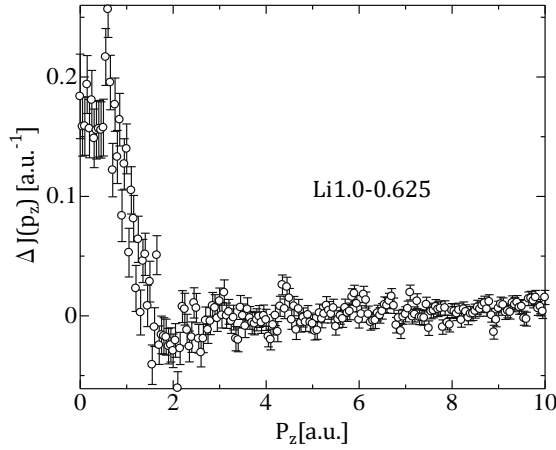


Fig.3-26 Li1.0-0.625 の差分プロファイル

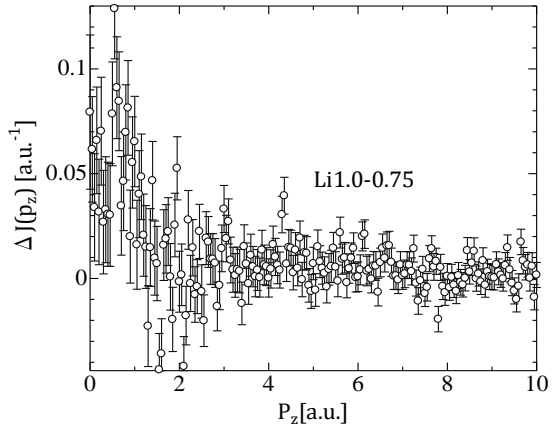


Fig.3-27 Li1.0-0.75 の差分プロファイル

以上の差分のプロファイルから言える主な特徴は、Li の組成が大きければ大きいほど 1[a.u.]以下の電子数が増大していることと、ほとんどの場合 2[a.u.]付近で差分のプロファイルが負の値となる点である。まとめると、

- ① Li が挿入されることで 1[a.u.]以下の電子数が増加する。
- ② 2[a.u.]付近で差分プロファイルが負の値をとり、非局在化傾向がある。

これらの結果の考察を行うため、次章より理論計算による解析を行う。

第 4 章 Crystal14 によるシミュレーション解析

4-1 Crystal14

Crystal14 は、密度汎関数法(DFT)を利用したバンド計算ソフトであり、Hartree-Fock 法、密度汎関数法を用いることでコンプトンプロファイル、状態密度計算、電子運動量密度 MAP を求めることが可能である。

Kohn-Sham 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4-1)$$

かっこ内の第 1、2 項はそれぞれの電子の運動エネルギー、第 3 項はクーロン反発演算子、 V_{xc} は交換・相関演算子、 ψ_i は Kohn-Sham 軌道、 ε_i は対応する軌道エネルギーを表す。

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は Kohn-Sham 軌道により次のように表すことができる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4-2)$$

また、Hartree-Fock 法、密度汎関数法、ホーヘンベルク・コーンの定理、コーン・シャム理論、分子軌道法を用いることで計算を行うのでそれらについても記載する。

4-1-1 Hartree-Fock 法^[14]

分子軌道とは、分子中に存在する各々の電子の状態を表す 1 電子波動関数である。分子は一般に複数の電子を持ち、電子と電子の間には **Coulomb** 反発相互作用が働いている。電子間の相互作用を厳密に取り扱くと、多電子系における 1 電子の波動関数は定義できなくなる。そこで、電子間の相互作用を近似的に取り扱うことにより、多電子系においても 1 電子波動関数を定義しようというのが、分子軌道法の基本的な考え方である。この近似を **Hartree-Fock** 近似と呼ぶ。

各電子に対して分子軌道を定義することができれば全電子波動関数は各分子軌道の積として定義するのが自然な考え方である。シュレーディンガー方程式が提案されてすぐに **Hartree** は多電子系の波動関数として分子軌道の積を提案した (**Hartree** 積)。しかし **Hartree** 積は電子の基本的性質である「**Pauli** の原理」を満たしていなかった。この欠陥は、全電子波動関数として **Hartree** 積を反対称化した **Slater** 行列式を採用することにより取り除かれた。

Ab initio 分子軌道では、全電子波動関数を個々の電子の分子軌道から構築した **Slater** 行列式で表すということは、電子配置は、電子が詰まる分子軌道の組で表現されるが、この分子軌道の組を決める方程式が **Hartree-Fock** 方程式である。

電子には、自らが **Coulomb** 場の源になると同時に、その場の影響を受けてエネルギー的に安定な状態に落ち着くという二重の役割がある。言い換えると、**Coulomb** 場を提供する分子軌道と **Coulomb** 場の影響下で定まる分子軌道が一致するということである。**Hartree-Fock** 方程式は、最初に仮定した分子軌道に基づいて **Fock** 演算子をつくり、その固有解として分子軌道を求め、得られた分子軌道を使って **Fock** 演算子をつくり、ということを繰り返すことにより分子軌道を求めていく。最終的に、**Fock** 演算子を決める分子軌道と、解として得られる分子軌道の組が一致したとき、自己無撞着場 (**Self-Consistent Field :SCF**) が満たされたという。**Hartree-Fock** 法は単一電子配置に対する **SCF** 法ということができる。

4-1-2 密度汎関数(DFT)法^[6]

密度汎関数法は密度汎関数理論に基づく電子状態計算法である。密度汎関数理論は電子系のエネルギーなどの電子密度から計算することが可能であるとし、物理や化学の分野で、原子、分子、凝縮系などの多電子系の電子状態を調べるために用いられる量子力学の理論である。この理論では多体系のすべての物理量は空間的に変化する電子密度の汎関数(すなわち関数の関数)として表され、密度汎関数理論という名前はそこから由来している。密度汎関数理論は凝縮系物理学や計算物理、計算科学の分野で実際に用いられる手法の中で、もっとも使われていて汎用性の高い手法である。

1970年代には密度汎関数理論は固体物理でよく用いられるようになった。多くの固体で密度汎関数理論を用いた計算は実験結果との十分な一致を得ることができ、しかも計算コストも **Hartree-Fock** 法やその派生といった多体の波動関数を用いる手法と比べて小さかった。密度汎関数理論を用いた方法は1990年代までは量子力学の計算には精度が十分でないと考えられていたが、交換-相関相互作用に対する近似が改善されることによって今日では、化学と固体物理学の両方の分野をけん引する手法の一つとなっている。

このような進歩にもかかわらず分子間相互作用(特にファンデルワールス力)や、電荷移動励起、ポテンシャルエネルギー面、強い相関を持った系を表現することや、半導体のバンドギャップを計算することは、いまだに密度汎関数理論を用いた手法での扱いが難しい。(少なくとも単独では)分散を表現するのに効果的な密度汎関数理論を用いた手法は今のところ存在せず、分散が支配する系(例：相互作用しあう希ガス原子)や分散が他の効果と競い合うような系(例：生体分子)では適切な取り扱いを難しくしている。この問題を解決するために、汎関数を改善したり、他の項を取り入れたりする手法が現在の研究の話題となっている。

4-1-3 ホーエンベルク・コーンの定理^[7]

電子密度を用いた物理量の計算が原理的に可能であることは 1964 年にヴァルター・コーンとピエール・ホーエンベルクによって示された。

ある外部ポテンシャルのもとにある N 個の電子系について考える。いま、この基底状態の電子密度 ρ だけがわかっているとする。ホーエンベルク・コーンの第 1 定理によれば、ある系の基底状態の電子密度 ρ が決まると、それを基底状態に持つ、外部ポテンシャルがもし存在すればそれはただ 1 通りに定まる。また電子数 N も電子密度を全空間にわたって積分することで求めることができる。その外部ポテンシャルと電子数から導かれるハミルトニアン H のシュレディンガー方程式を解けば、その外部ポテンシャルのもとで許される電子系の波動関数 Ψ がわかるのであらゆる物理量をそこから求めることができる。つまり、基底状態の電子密度から、系の(励起状態にかかわる量も含めて)あらゆる物理量は原理的に計算できることになる。物理量を電子密度から計算する方法を密度汎関数法というが、この定理はそれを正当化するものである。3 次元空間内の電子 N 個の系の波動関数は各電子について 3 個、合計 $3N$ 個の座標変数に依存する関数となる。一方、電子密度は電子が何個になろうとも 3 個の座標変数に依存するだけであり、取り扱いやすさに雲泥の差がある。

また、ホーエンベルク・コーンの第 2 定理によれば、外部ポテンシャルをパラメータに持つ電子密度の汎関数 E_{HK} (ホーエンベルク・コーンのエネルギー汎関数)が存在して、この汎関数は与えられた外部ポテンシャルのもとでの基底状態の電子密度 ρ_0 で最小値を持ち、基底状態のエネルギーを与える。つまり E_{HK} の定義域の ρ に対して

$$E_{HK}[\rho] \geq E_{HK}[\rho_0] \quad (4-3)$$

がなりたつ。よって電子密度関数を変化させて最小のエネルギーを与える電子密度を探索すれば基底状態の電子密度を求めることができる。

4-1-4 コーン・シャム理論^[8]

1965年にヴァルター・コーンとリュウ・シャムによりホーヘンベルク・コーンの定理に基づいた実際の計算手法が示され応用が可能となった。

コーン・シャム理論は実際の系とは別に

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4-4)$$

で表される補助系を考え、この系の基底状態の電子密度が実際の系の基底状態の電子密度に一致するような V_{eff} を導くものである。

コーン・シャム理論ではホーヘンベルク・コーンのエネルギー汎関数は次のような形に書き換えられる。

$$E_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc} \quad (4-5)$$

ただし、 n は補助系の基底状態密度、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は実際の系の外部ポテンシャルであり、ホーヘンベルク・コーンのエネルギー汎関数との違いを吸収できるように交換-相関エネルギー汎関数 E_{xc} は定義される。この式をホーヘンベルク・コーンの第2定理に従って変分することで、

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4-6)$$

を得る。したがって、実際の計算に用いるためには E_{xc} の具体的な式が必要となる。局所密度近似(Local Density Approximation, LDA)は各点の E_{xc} の密度を一樣電子気体のもので置き換えることで、具体的な表式を得る。すなわち、 $\epsilon(n)$ を別の方法で求めた一樣電子気体の交換相関エネルギーとしたとき、

$$E_{xc} = \int \epsilon(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4-7)$$

となる。これらに従えば、基底状態の電子密度は相互作用のない補助系を自己無撞着に解くことで得ることができる。

4-1-5 分子軌道法^[9]

原子中の電子の軌道が、例えば H について $(1s)^1$ 、Li については $(1s)^2(2s)^1$ 、Ti については $(1s)^2(2s)^2(3s)^2(3p)^6(3d)^2(4s)^2$ と記述できる。これらは 1s や 2p 軌道を原子軌道と呼び、この電子の空間的な広がりを表すことができる。電子の波動性と粒子性を共有しており、個々の電子を波動として波動関数を使う。電子密度はこの波動関数の二乗として与えられ、個々の波動関数は、孤立原子について原子を中心とする球対称場でシュレディンガー方程式を解くことによって与えられる。また、原子が複数個集まった分子では、波動関数の解は原子の集合体についての多中心のシュレディンガー方程式で与えられるが、一般的にこの解は解析的に求めることができない。したがって、もっとも直接的にわかりやすく、かつ良い近似として、原子集合体の波動関数を各原子軌道の波動関数の重ね合わせで記述する。これを分子軌道法(Molecular Orbital Method)、あるいは、原子軌道(AO : Atomic Orbital)の一次結合で分子軌道を表すので LCAO(Linear Combination of Atomic Orbitals)法と呼ぶ。

4-2 シミュレーション解析

実験結果の解析のため、Li 組成変化による各サイトでの電子数の推移について Crystal14 を用いて、 CoO_2 、 $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、 LiCoO_2 のシミュレーション計算を行う。

4-2-1 入力ファイル

Crystal14 では入力ファイルに指定された情報を入れることで様々な出力ファイルを得ることができる。入力ファイルには.d12 ファイルと.d3 ファイルがあり、.d12 ファイルには結晶の種類、空間群、座標、各原子の基底関数の縮約係数と軌道指数、計算条件の計算回数、収束条件などを入力し、.d3 ファイルにはコンプトンプロファイルと状態密度の条件を入力した。それぞれのファイルは付録に記載する。

4-2-2 結晶構造

結晶構造について Table4-1 にまとめた。これらは参考文献[10][11]をもとに指定した。

Table4-1 結晶構造

	LiCoO ₂	Li _{0.75} CoO ₂	Li _{0.25} CoO ₂
結晶系	三方晶系	三方晶系	三方晶系
空間群	R $\bar{3}$ m(No.166)	R $\bar{3}$ m(No.166)	R $\bar{3}$ m(No.166)
格子定数(Å)	a=2.8166 c=14.0452	a=5.62344 c=14.2863	a=5.624 c=14.26
座標			
Li①	(0,0,0.5)	(0,0,0.5)[vacancy]	(0,0,0.5)
Li②		(0.5,0,0.5)	(0.5,0,0.5)[vacancy]
Co①	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)
Co②		(0.5,0,0)	(0.5,0,0)
O①	(0,0,0.26)	(0,0,0.26)	(0,0,0.26)
O②		(0.5,1,0.26)	(0.5,1,0.26)

	Li _{0.5} CoO ₂	CoO ₂
結晶系	単斜晶系	三方晶系
空間群	P2 ₁ /m (No.11)	R $\bar{3}$ m(No.166)
格子定数(Å)	a=4.865 b=2.809 c=9.728 $\beta=99.59^\circ$	a=2.8161 c=14.0536
座標		
Li①	(0.5,0.25,0.25)	
Li②		
Co①	(0.25,0.75,0)	(0,0,0.5)
Co②	(0.75,0.75,0.5)	
O①	(0.3807,0.25,0.8967)	(0,0,0.23951)
O②	(0.8796,0.75,0.8968)	
O③	(0.6169,0.25,0.6029)	
O④	(0.1178,0.75,0.6028)	

CoO₂、Li_{0.25}CoO₂、Li_{0.5}CoO₂、Li_{0.75}CoO₂、LiCoO₂について空間群、格子定数、座標に Table4-1 の数値を用いた。

4-2-3 面方位

本研究では多結晶状態のコンプトンプロファイルを調べるため、各結晶系の面方位を計算した。三方晶系（空間群 $R\bar{3}m$ ）の CoO_2 、 $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、 LiCoO_2 については Table 4-2、単斜晶系（空間群 $P2_1/m$ ）の $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ については Table 4-3 にまとめた。

Table4-2 三方晶系の面方位（六方晶軸を選択）

$hk \cdot l(12)$	$hh \cdot l(12)$	$h0 \cdot l(6)$	$hk \cdot 0(12)$	$hh \cdot 0(6)$	$h0 \cdot 0(6)$	$00 \cdot l(2)$
$12\bar{2}3$	$11\bar{2}4$	$10\bar{1}5$	$21\bar{3}0$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}0$	$00\bar{0}1$
	$11\bar{2}2$	$10\bar{1}4$	$12\bar{3}0$			
		$10\bar{1}3$				
		$10\bar{1}2$				
		$10\bar{1}1$				
		$20\bar{2}1$				

Table4-3 単斜晶系の面方位

$hkl(4)$	$hk0(4)$	$0kl(4)$	$h0l(2)$	$h00(2)$	$0k0(2)$	$00l(2)$
123	120	012	102	100	010	001
	210	021	201	200	020	002

Table4-2、Table4-3 から各結晶について各面方位を計算し、多重度因子から平均を求めた。

4-2-4 電子運動量分布

作成した入力ファイルを Crystal14 で計算することにより得た CoO_2 、 $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、 LiCoO_2 のそれぞれの面方位の電子運動量分布に各多重度因子をかけることから平均を求め、mol 電子数で規格化することで、多結晶状態の CoO_2 、 $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、 LiCoO_2 の電子運動量分布を求めた。この結果を Fig.4-1~Fig4-5 に示す。

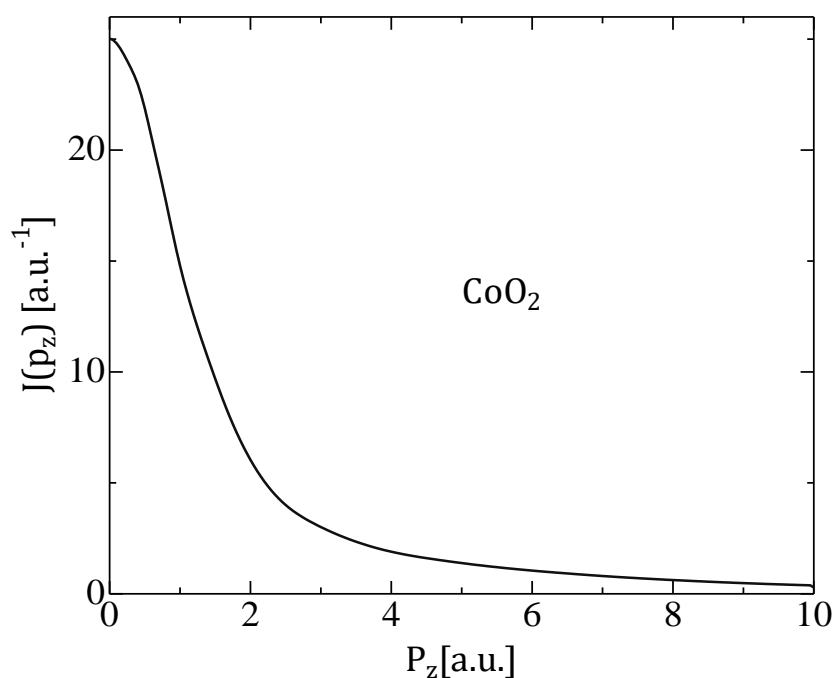


Fig.4-1 多結晶状態の CoO_2 の電子運動量分布

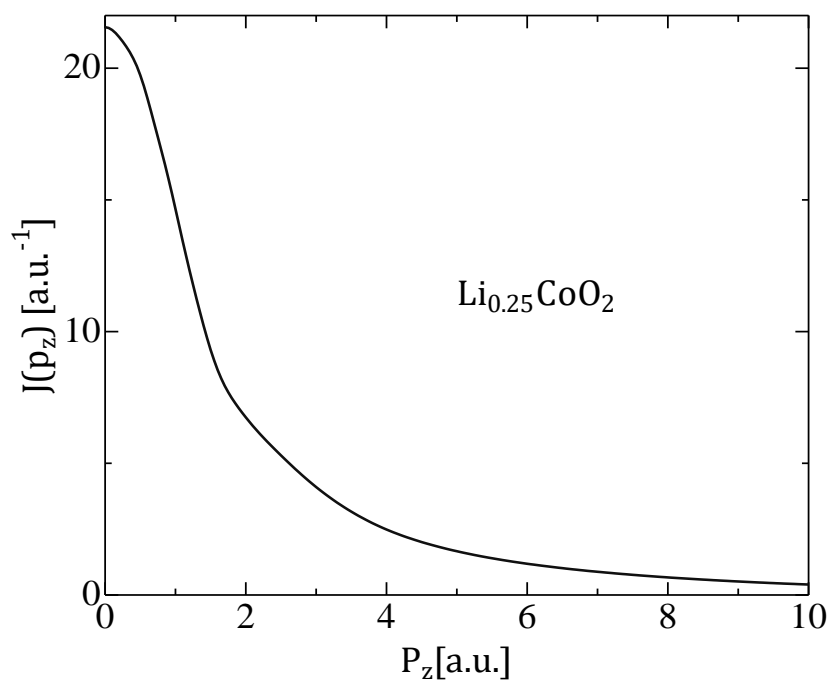


Fig.4-2 多結晶状態の $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ の電子運動量分布

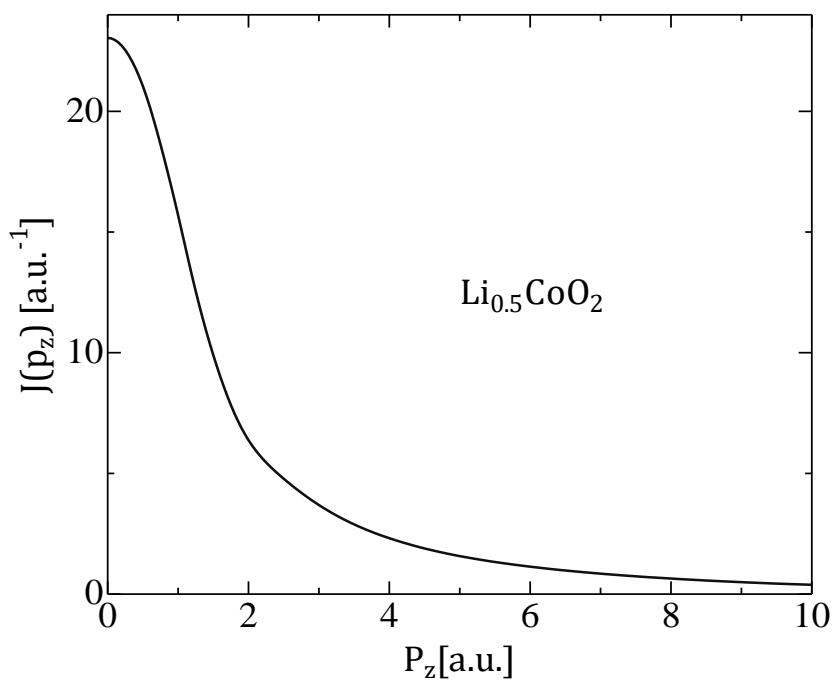


Fig.4-3 多結晶状態の $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電子運動量分布

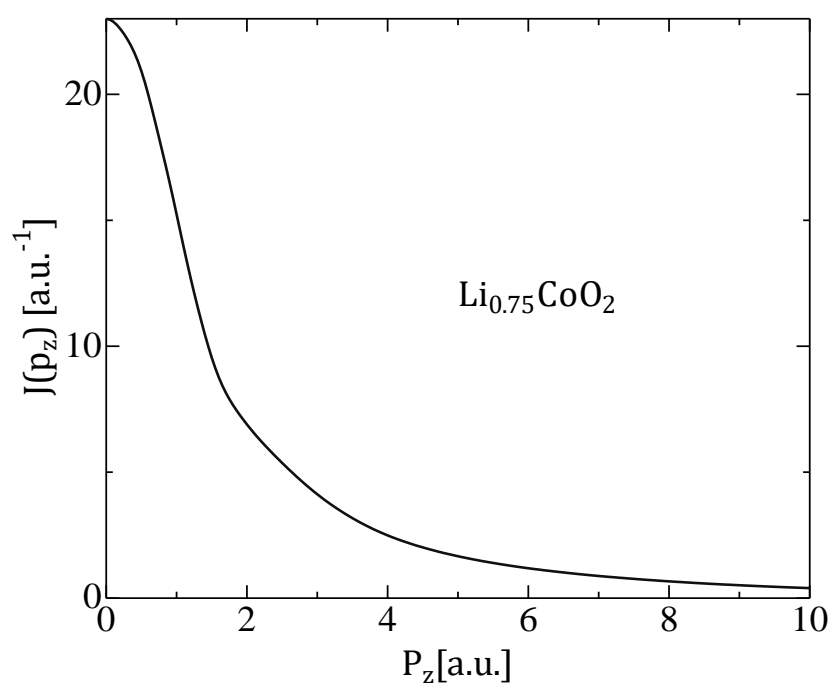


Fig.4-4 多結晶状態の $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ の電子運動量分布

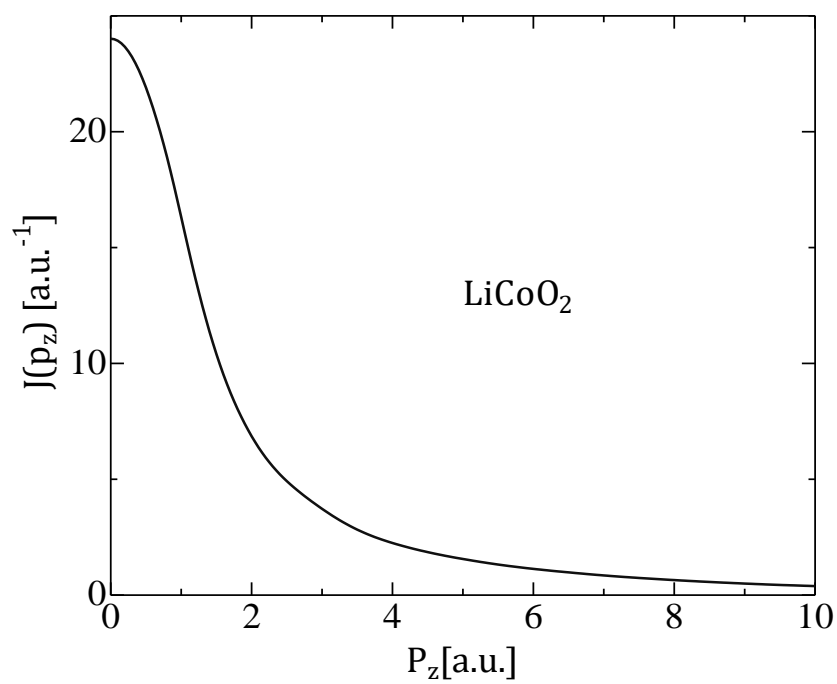


Fig.4-5 多結晶状態の LiCoO_2 の電子運動量分布

Crysttal14による計算で得たプロファイルについても Li の増加が与える影響を考察するため、Li の組成が大きい試料のプロファイルと小さい試料のプロファイルとの差分をとったものを Fig.4-6 ~Fig.4-15 に示す。

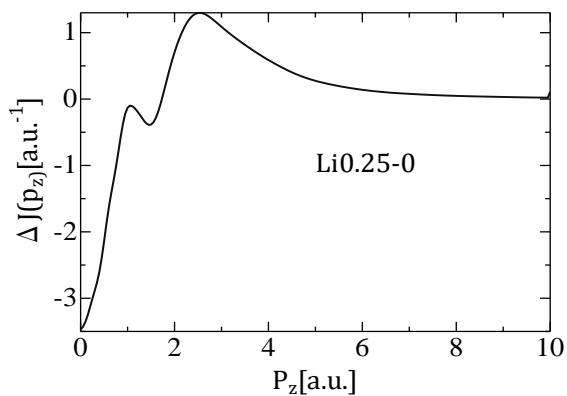


Fig.4-6 Li0.25-0 の差分プロファイル

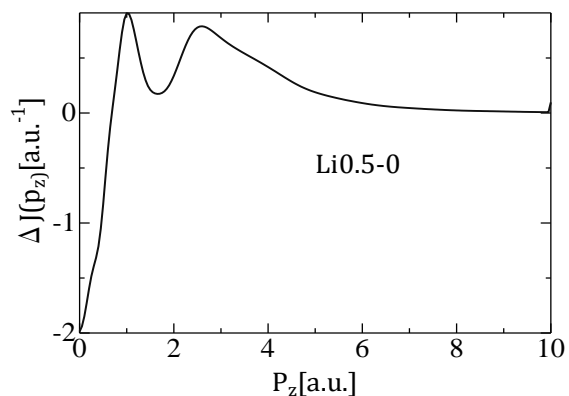


Fig.4-7 Li0.5-0 の差分プロファイル

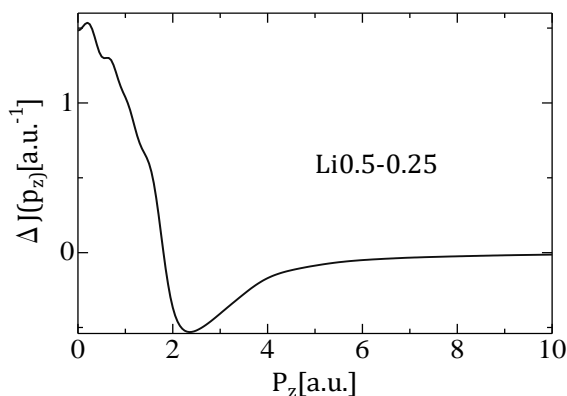


Fig.4-8 Li0.5-0.25 の差分プロファイル

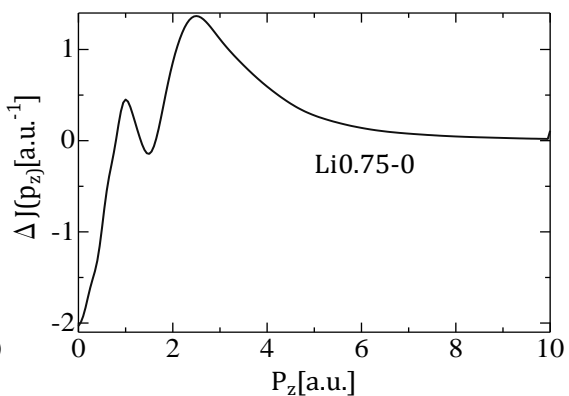


Fig.4-9 Li0.75-0 の差分プロファイル

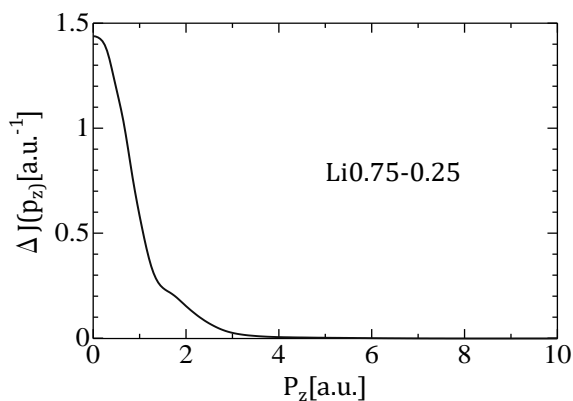


Fig.4-10 Li0.75-0.25 の差分プロファイル

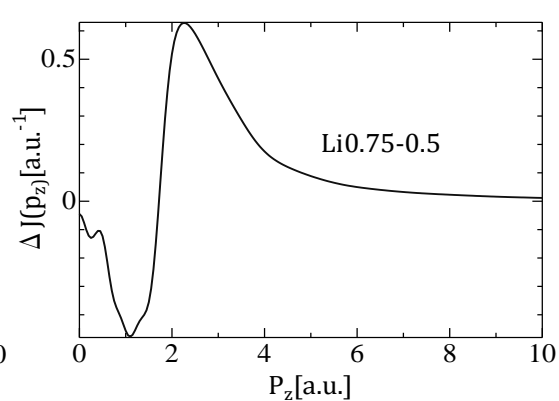


Fig.4-11 Li0.75-0.5 の差分プロファイル

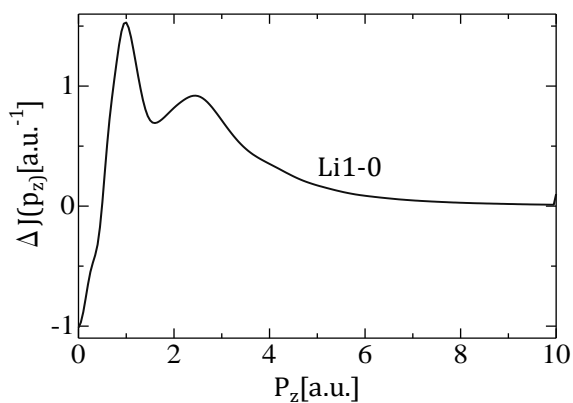


Fig.4-12 Li1-0 の差分プロファイル

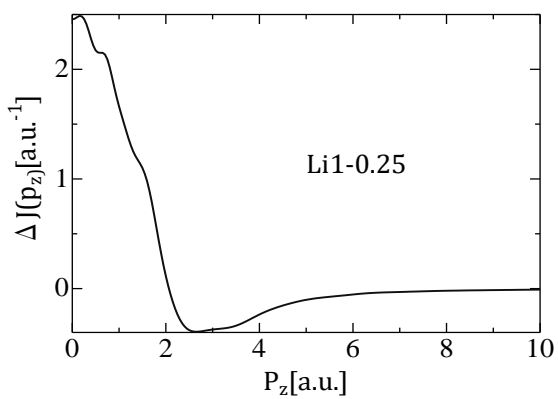


Fig.4-13 Li1-0.25 の差分プロファイル

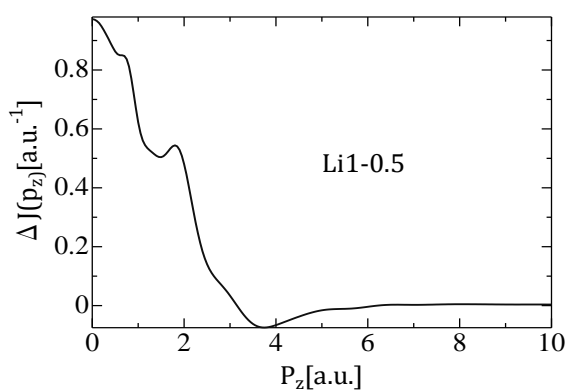


Fig.4-14 Li1-0.5 の差分プロファイル

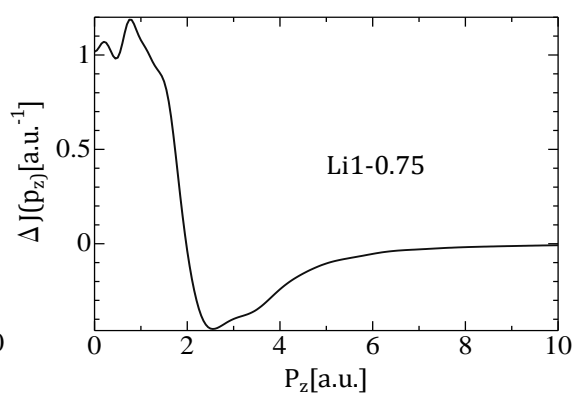


Fig.4-15 Li1-0.75 の差分プロファイル

Crystall14 による計算で得たプロファイルの差分では、運動量 1a.u.以下での電子の増大と非局在化傾向が特徴として表れるものと、そうでないものがあった。ここで Li 組成の合うものは実験値との比較を行う。

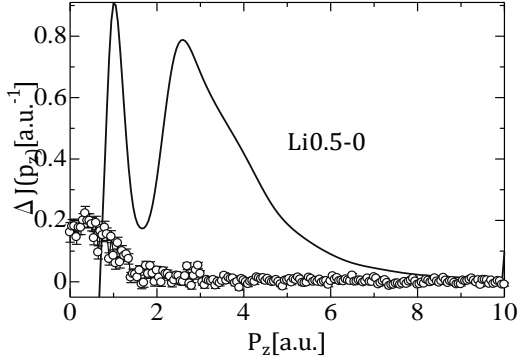


Fig.4-16 Li0.5-0 の差分プロファイル

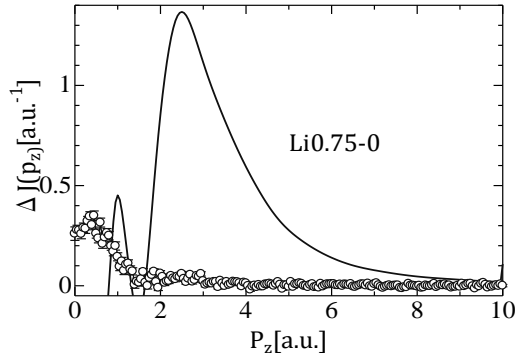


Fig.4-17 Li0.75-0 の差分プロファイル

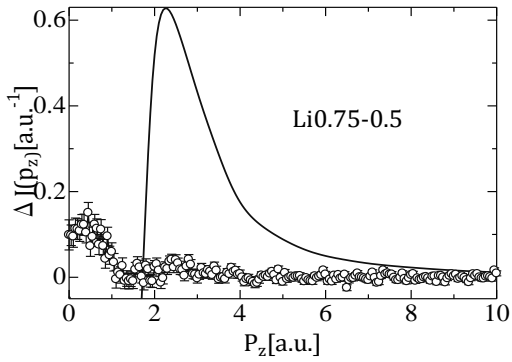


Fig.4-18 Li0.75-0.5 の差分プロファイル

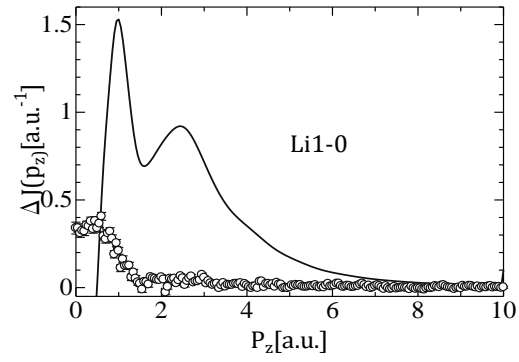


Fig.4-19 Li1.0-0 の差分プロファイル

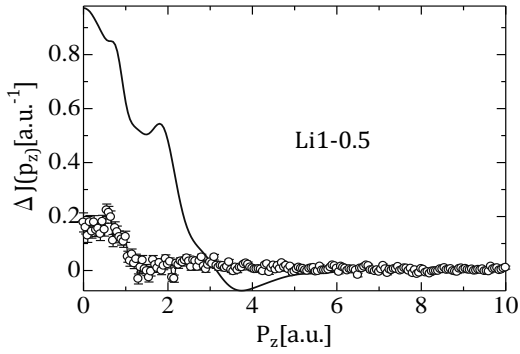


Fig.4-20 Li1.0-0.5 の差分プロファイル

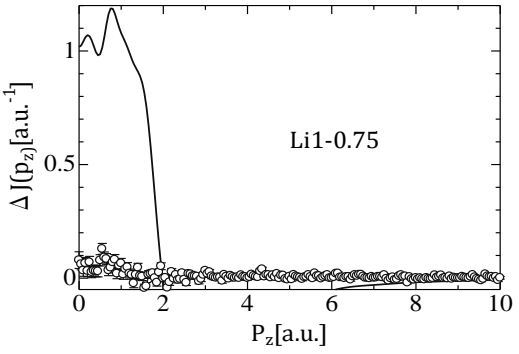


Fig.4-21 Li1.0-0.75 の差分プロファイル

この比較では実験値と計算値はほとんど一致しない。その理由は次節にて Crystal14 による Li_xCoO_2 の電子密度の解析から考察する。また、後に別の方法で実験値の計算値との比較検証を行う。

4-2-5 Mulliken の電子密度解析

Crystal14 では Mulliken の電子密度解析から CoO_2 、 $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、 LiCoO_2 のそれぞれの Li、Co、O サイトの軌道ごとの電子量を計算することが可能である。Mulliken 密度解析は 1955 年に Robert Sanderson Mulliken が提唱した密度解析方法であり、分子軌道を表現している原子軌道の重なりと分子軌道係数に基づいて直接的に電荷が計算される。

計算結果を Table4-4～Table4-8 に示す。

Table4-4 CoO_2 の電子密度解析

	1s	2sp	3sp	4sp	3d	4d	5d	Total
Co	2	8.076	2.229	4.297	1.519	6.135	1.247	25.502
O	1.998	2.643	2.596	1.518				8.755

Table4-5 $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ の電子密度解析

	1s	2sp	3sp	4sp	3d	4d	5d	Total
Li	1.607	0.433						2.04
Co	2	8.076	2.228	4.294	1.516	6.146	1.247	25.506
O	1.998	2.663	2.591	1.679				8.932

Table4-6 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電子密度解析

	1s	2sp	3sp	4sp	3d	4d	5d	Total
Li	1.607	0.43						2.037
Co	2	8.076	2.23	4.292	1.515	6.149	1.245	25.506
O	1.999	2.691	2.6	1.807				9.096

Table4-7 $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ の電子密度解析

	1s	2sp	3sp	4sp	3d	4d	5d	Total
Li	1.608	0.43						2.038
Co	2	8.076	2.221	4.283	1.515	6.192	1.248	25.535
O	1.999	2.699	2.571	1.983				9.253

Table4-8 LiCoO_2 の電子密度解析

	1s	2sp	3sp	4sp	3d	4d	5d	Total
Li	1.608	0.43						2.037
Co	2	8.076	2.223	4.286	1.504	6.177	1.183	25.448
O	1.999	2.708	2.569	1.981				9.257

表より Li 組成 0 のときの電子数を基準に Li 増加による各軌道とその合計の電子数推移について Fig.4-16、Fig.4-17 にまとめた。

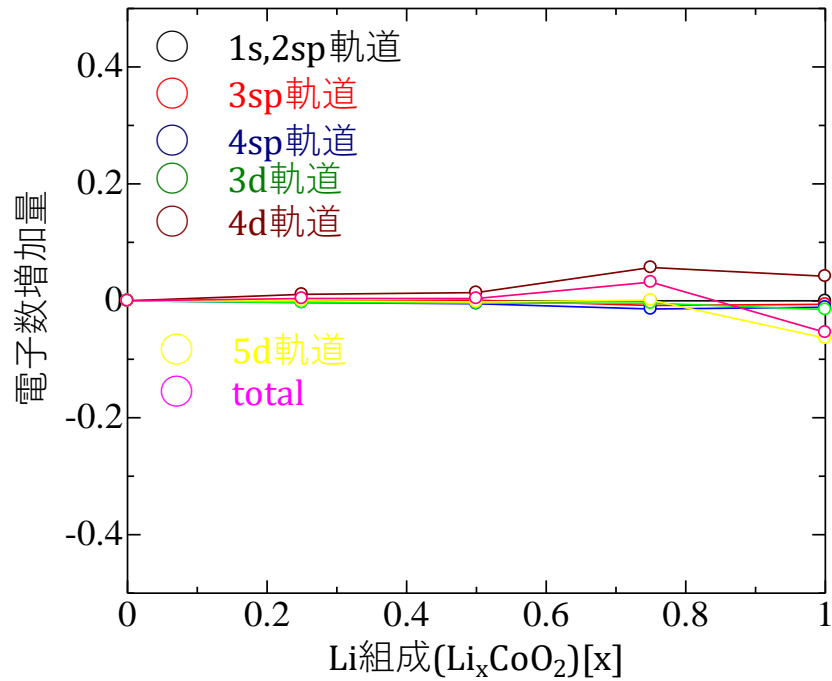


Fig.4-16 Co サイトの電子数推移

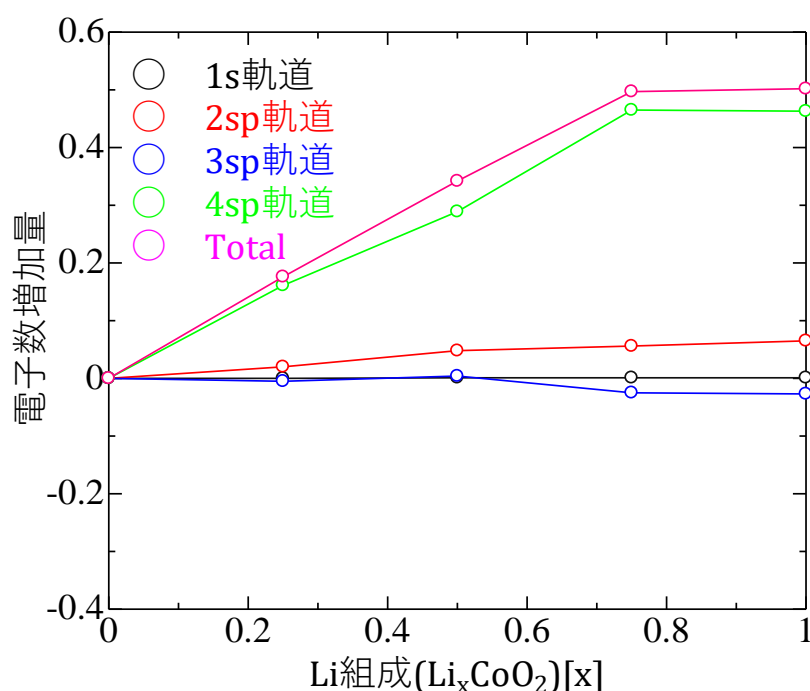


Fig.4-17 O サイトの電子数推移

ここで、Table4-4~4-8 は計算により出力された数値をそのまま使っているのだが、各軌道に収容されているとされる電子数を見ると、例えば LiCoO_2 の Co の軌道 1s に 2 個、2sp に 8.076 個、3sp に 2.223 個と表示され、この 3p 軌道までの合計は 12.229 個であるが、本来 3d 遷移元素である Co は 3p 軌道まででアルゴン核を作り、電子 18 個を収容するはずである。つまり、ここで表示されている軌道と本来計算されるべき軌道にはずれが生じている。これにより、4d 軌道、5d 軌道がプロファイルに広がりを持たせる成分となるため増えれば非局在化、減れば局在化することとなる。よって計算されたプロファイルと実験値では一致しなかったと考える。

そのため、正しい各軌道に収容されるべき電子数を考えると、Li では、1s 軌道に 1.608 個、2sp 軌道に 0.43 個とされているが、1s 軌道には 2 個の電子が収容可能である。このとき、1s 軌道と 2sp 軌道の電子の合計が 2.038 個であるため、本来 1s 軌道電子として計算されるものが実行プログラム上で、1s 軌道と 2sp 軌道に分けられたものと考えられる。したがって、1s 軌道と 2sp 軌道の電子の合計 2.038 個を 1s 軌道電子と修正する必要がある。同様の検証を Co、O について行くと、Co は 3d 遷移元素であるため、3p 軌道まででアルゴン核を作り電子 18 個を収容するはずであるが、1s 軌道、2sp 軌道、3sp 軌道の合計は 12.299 である。ここで、Co の 1s 軌道、2sp 軌道、3sp 軌道、3d 軌道に収容できる電子数はそれぞれ 2,8,8,10 である。表示された電子数を見ると 1s 軌道、2sp

軌道は問題がないが、3sp 軌道、4sp 軌道、3d 軌道の合計が 8.013 個であるため、3sp 軌道、4sp 軌道、3d 軌道の合計を 3sp 軌道の電子数であるとするべきである。残る 4d 軌道の電子数と 5d 軌道の電子数の合計 7.36 個を 3d 軌道の電子数とした。O については 1s 軌道電子に問題はなく、2sp 軌道では電子 8 個まで収容可能である。2sp 軌道、3sp 軌道、4sp 軌道電子の合計は 7.258 個であるため、2sp 軌道、3sp 軌道、4sp 軌道電子の合計を 2sp 軌道の電子数とした。修正を施した結果を Table4-9～Table4-13 に示す。

Table4-9 CoO₂ の電子密度解析

		1s	2sp	3sp	3d	Total
CoO ₂	Co	2	8.076	8.045	7.382	25.503
	O	1.998	6.757			8.755

Table4-10 Li_{0.25}CoO₂ の電子密度解析

		1s	2sp	3sp	3d	Total
Li _{0.25} CoO ₂	Li	2.04				2.04
	Co	2	8.076	8.038	7.393	25.507
	O	1.998	6.933			8.932

Table4-11 Li_{0.5}CoO₂ の電子密度解析

		1s	2sp	3sp	3d	Total
Li _{0.5} CoO ₂	Li	2.037				2.037
	Co	2	8.076	8.037	7.394	25.507
	O	1.999	7.098			9.097

Table4-12 Li_{0.75}CoO₂ の電子密度解析

		1s	2sp	3sp	3d	Total
Li _{0.75} CoO ₂	Li	2.038				2.038
	Co	2	8.076	8.019	7.44	25.535
	O	1.999	7.253			9.252

Table4-13 LiCoO_2 の電子密度解析

		1s	2sp	3sp	3d	Total
LiCoO_2	Li	2.038				2.038
	Co	2	8.076	8.013	7.36	25.449
	O	1.999	7.258			9.257

表より Li 組成 0 のときの電子数を基準に Li 増加による各軌道とその合計の電子数推移について Fig.4-18、Fig.4-19 にまとめた。

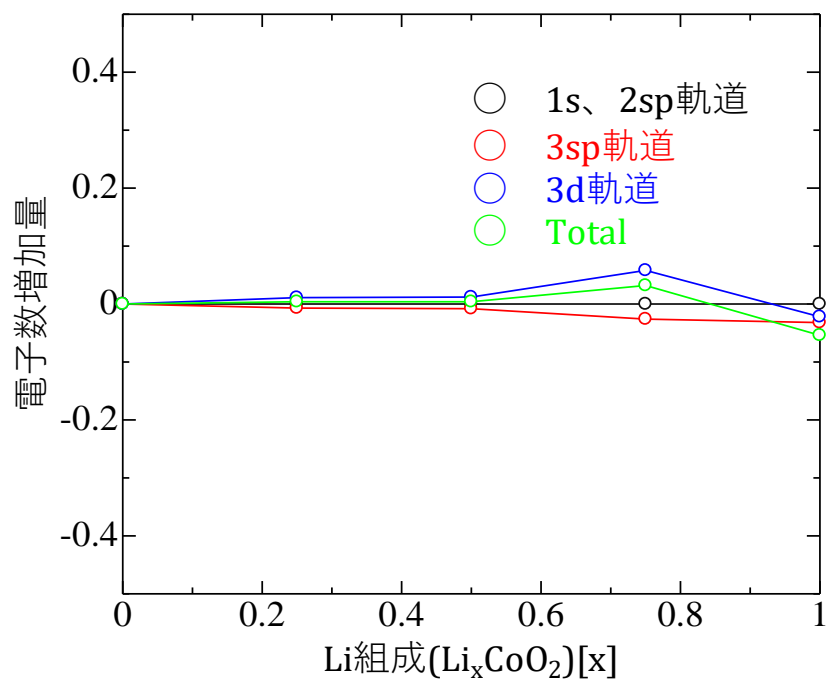


Fig.4-18 Co サイトの電子数推移

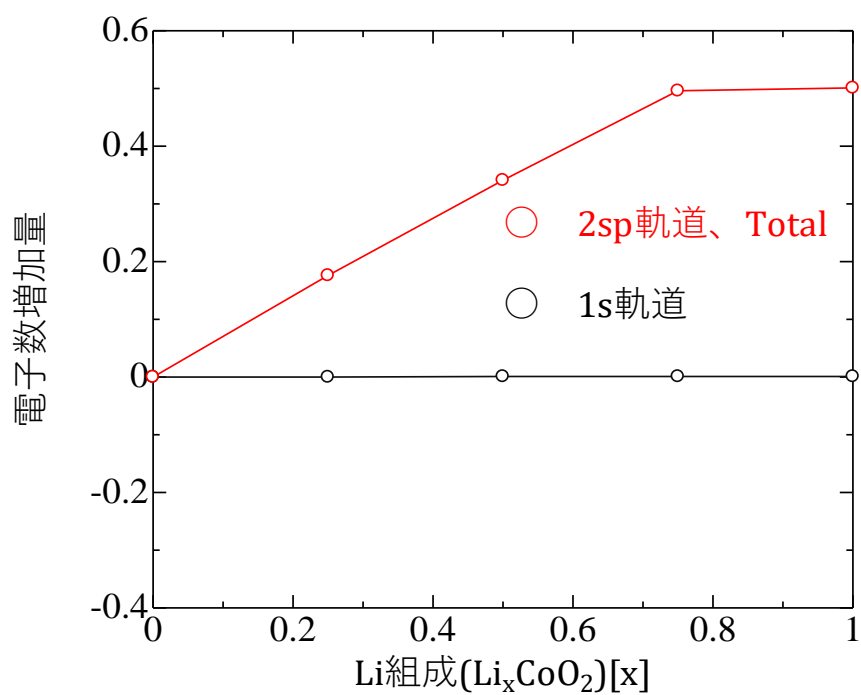


Fig.4-19 O サイトの電子数推移

Co サイトと O サイトについて、Li 組成変化による合計の電子数の推移をまとめた図を Fig.4-20 に示す。

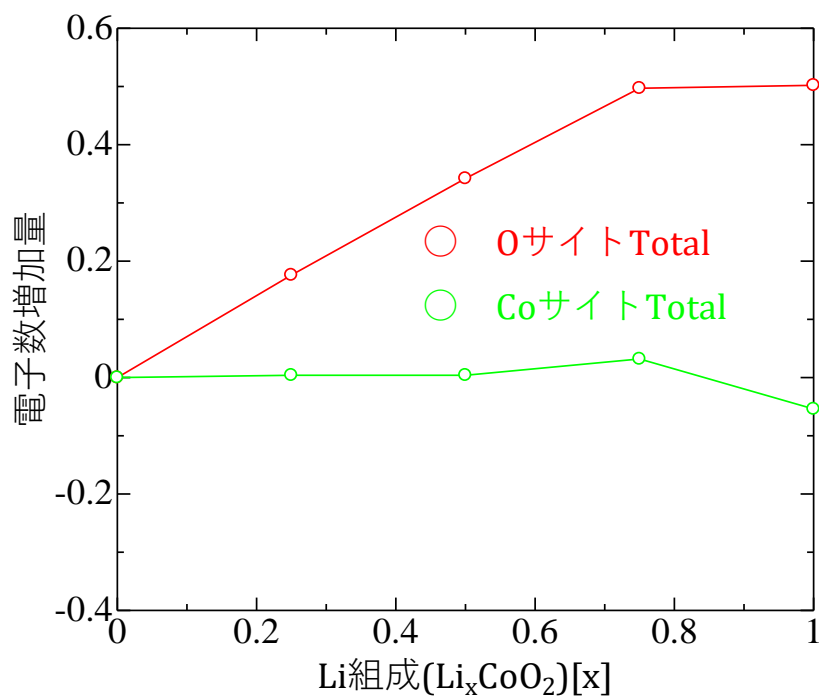


Fig.4-20 Co サイト、O サイト総電子数推移

ここから、Li 挿入により、Co サイトの電子数は変わらず、O サイトの電子数が増大するという結果がみられた。つまり、Li 挿入により Co の価数の変化はなく、O2p 軌道の電子が増えることがわかる。これにより、1[a.u.]以下での電子の増大は O サイトでの電子の増大に起因し、 Li_xCoO_2 の酸化還元軌道は O2p 軌道であるといえる。

次に、差分プロファイルの 2[a.u.]付近の負の値に関しては Co3d 電子の非局在化に起因することが考えられるため、次節にて、KKR-CPA バンド計算と電子軌道解析により Co3d 電子についての検証を進める。

第5章 KKR-CPA バンド計算と電子軌道解析による考察

5-1 KKR-CPA バンド計算

KKR 法による計算は Crystal14 での計算より精度が高いため、3d 電子による非局在化効果がより良く確認できるはずである。バンド計算は共同研究者である Northeastern University の Bernardo Barbiellini 氏と Aran Bansil 氏による計算である。[15][16]

KKR 法とは、J. Korringa, W. Kohn, N. Rostoker らにより考案された全電子計算法のことである。電子の散乱理論を基礎においており、グリーン関数と CPA 近似との相性の良さから、この手法によりはじめて CPA 近似が第一原理計算に導入され合金の計算などを可能にした。この KKR 法に CPA 近似を導入したものが KKR-CPA バンド計算と呼ばれるものである。

定常的な系の状態を記述するシュレディンガー方程式を KKR 法により解く方法について概説する。問題となる方程式は、固有値問題

$$H\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5-1)$$

である。Rydberg 原子単位系で方程式を書き直すと

$$[H - \varepsilon_i] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{ただし、} H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \quad (5-2)$$

となる。収束計算における基本的な問題は『与えられた一体有効ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に対してこの固有値問題を解き、電子密度

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\varepsilon_i < E_F} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5-3)$$

を求める』である。ただし、ここで E_F はフェルミエネルギー、 ε_i は 1 電子あたりの交換相関エネルギーである。この問題を解くのに、KKR 法を用いるとグリーン関数を介して、直接的に固有値および固有関数を解く必要はなく、電子密度を直接的に求めることができる。

詳しい解説はここでは示さないが、具体的には以下の式を用いることで電子密度を求めることができる。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{core}} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) - \frac{1}{\pi} \int_c d\omega \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \quad (5-4)$$

第 1 項は core 電子の密度求めており、第 2 項はグリーン関数を直接計算するものである。

5-2 バンド計算理論値と実験値の比較

KKR-CPA バンド計算の結果と実験結果を比較した図を Fig.5-1~Fig.5-4 に示す。なお、計算値との比較結果は差分をとる対象をすべて含んでいれば検証は十分であるため、Li0.5-0、Li0.75-0.625、Li1-0.625、Li1-0.75 の4組について示す。

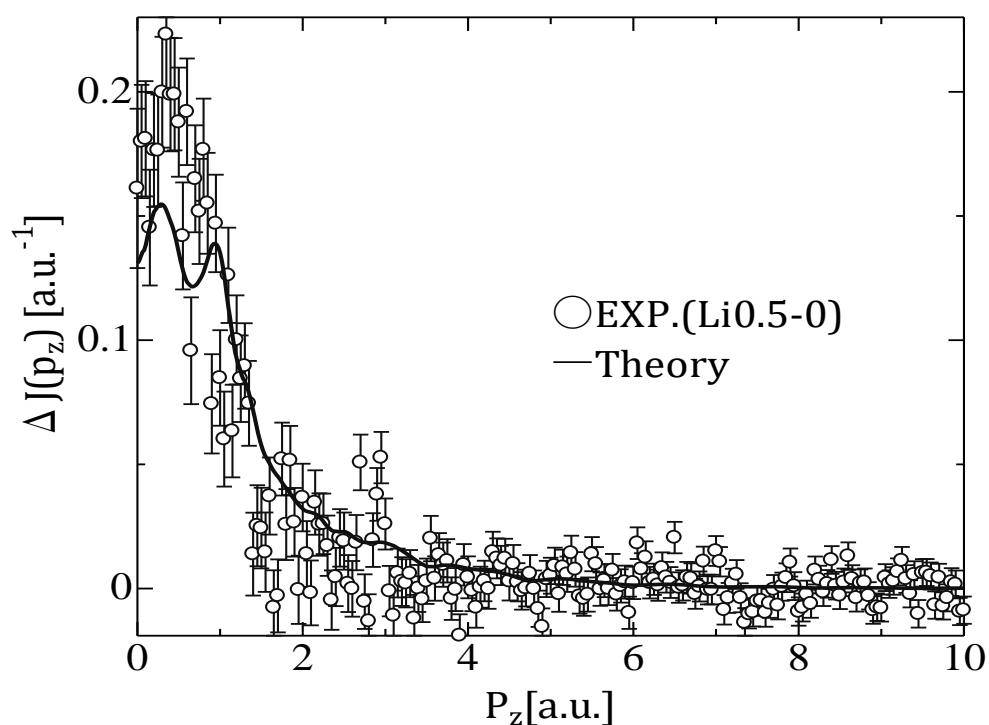


Fig.5-1 Li0.5-0 の差分プロファイルの実験値と計算値

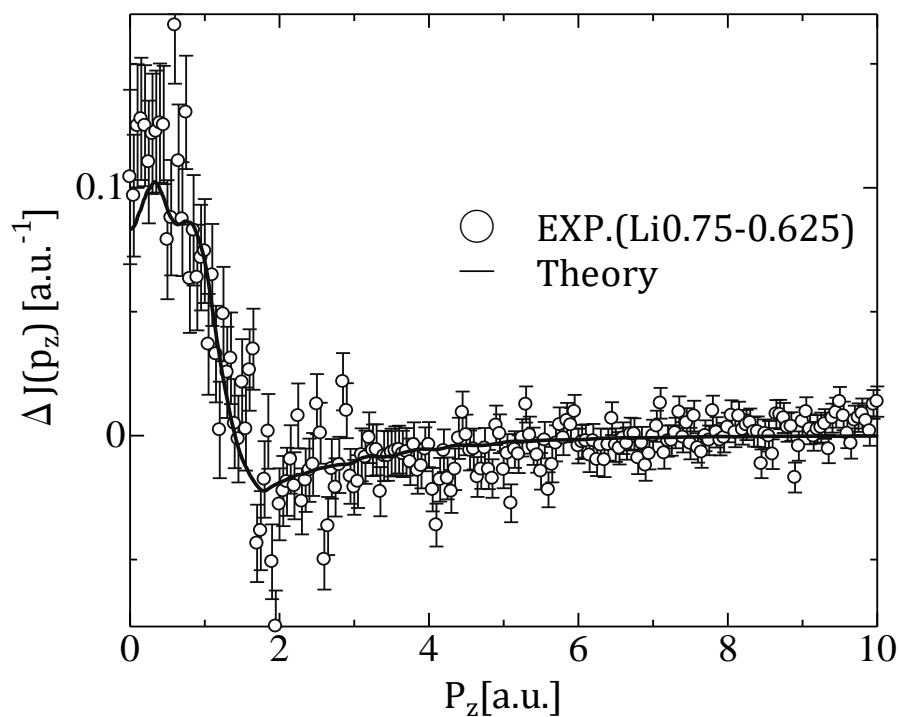


Fig.5-2 Li0.75-0.625 の差分プロファイルの実験値と計算値

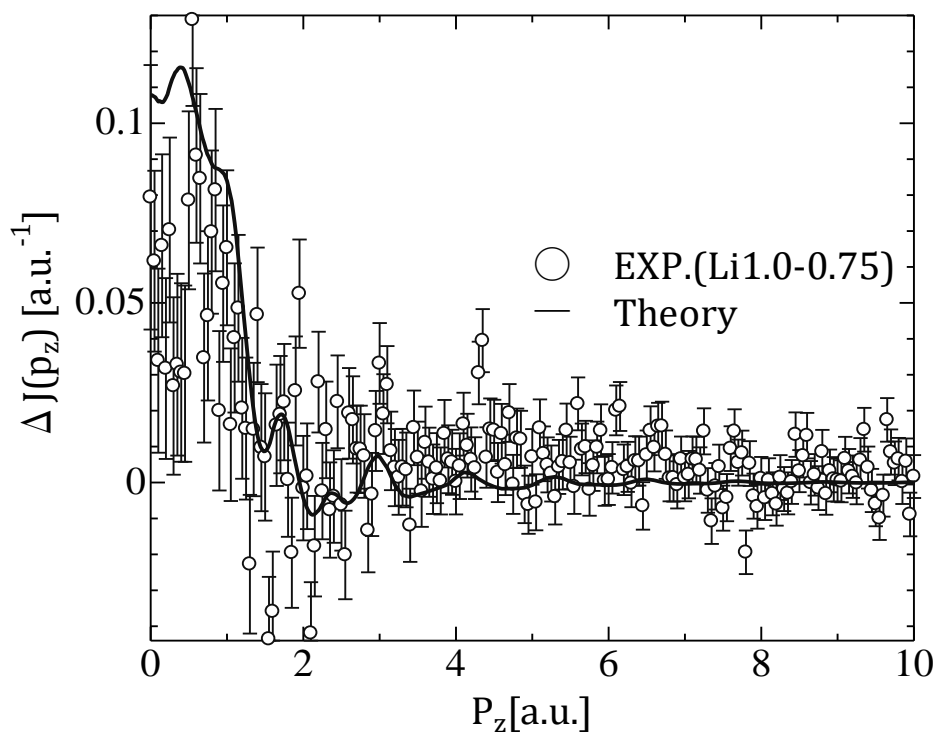


Fig.5-3 Li1.0-0.75 の差分プロファイルの実験値と計算値

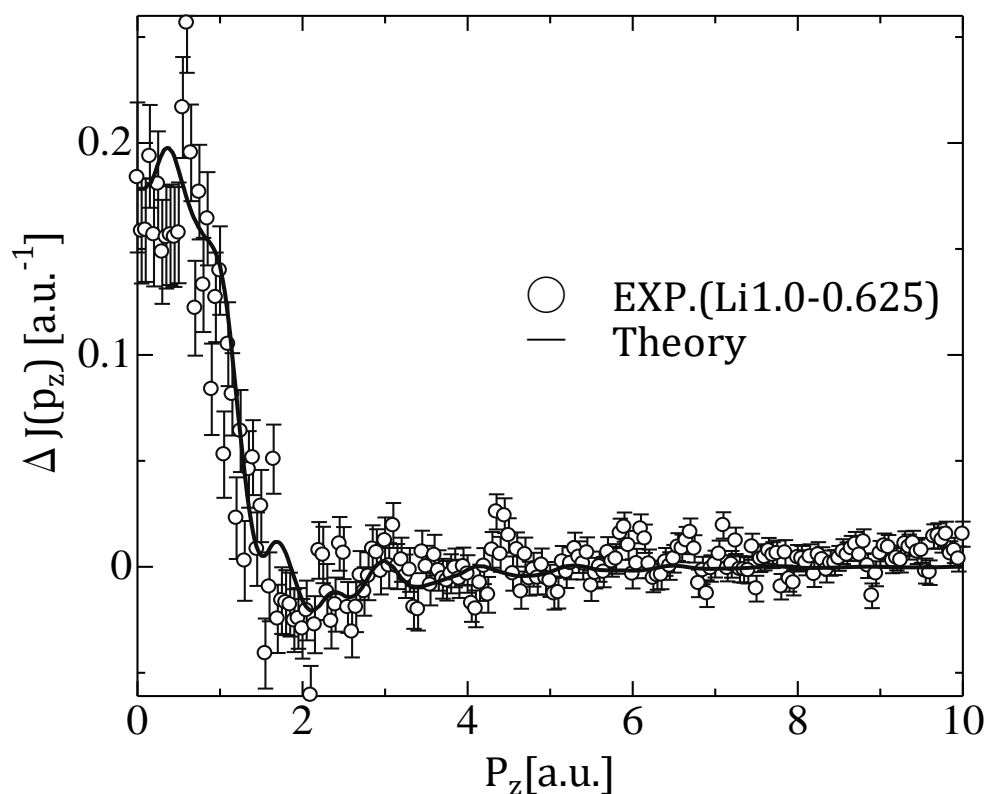


Fig.5-4 Li1.0-0.625 の差分プロファイルの実験値と計算値

結果より、バンド計算のプロファイルにおいても 1[a.u.]以下の電子数の増大が確認でき、2[a.u.]付近で負の値をとる 3d 軌道の非局在化効果の特徴も現れた。

バンド計算と実験値の差分とは非常に良い一致を示した。そのため、今回のバンド計算の結果は実験値を強く反映している。よって、バンド計算を解析することは実験データを解析することと同義であると言える。次節にて、Li 挿入によるバンド計算により、電子数の推移を求める。

5-3 Co サイト、O サイト、格子間の電子数推移

バンド計算により求められたプロファイルから Co サイトの電子数、O サイトの電子数、マフィンティン球半径より外側(格子間)の電子数の推移を Li 組成 0 の時を基準に求めた図を Fig.5-5、Fig.5-6 に示す。

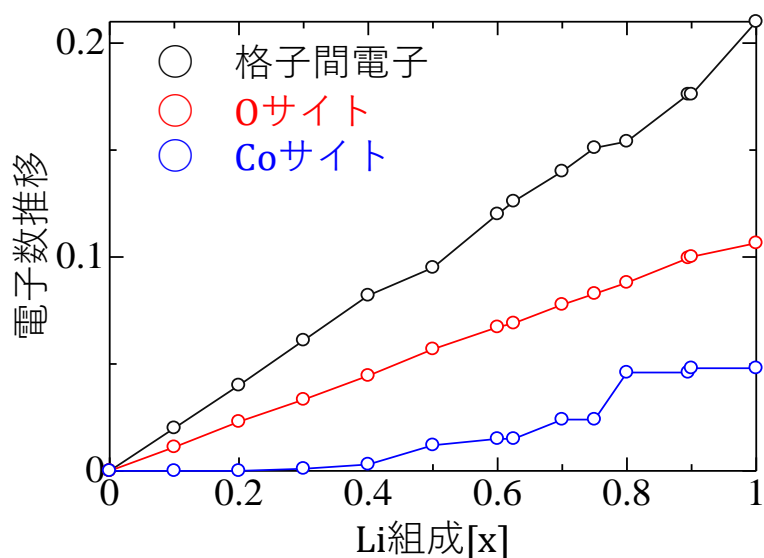


Fig.5-5 Li 挿入に伴う Co サイト、O サイト、格子間の電子数推移

ここから、Li 挿入により、Co サイトの電子数はほぼ変わらず、O サイトの電子数は微増、格子間の電子数は増大するという結果がみられた。これより、Li 挿入により Co の価数の変化はなく、格子間電子が増大し、その一部が O2p 軌道に入る可能性がある。ここで、Crystal14 による電子密度解析の結果よりこの格子間の電子というのはほとんど O2p 軌道の電子であるといえる。

5-4 電子軌道解析

KKR-CPA バンド計算により、実験より確認できたプロファイルの非局在化が確認できた。ここで、電子軌道解析により、プロファイルの非局在化が何に起因するのかを確かめる。

電子軌道解析は、コンプトンプロファイルのフィッティングによりプロファイルをそれぞれの電子軌道に識別するために行う。

2-1 節(2-1-1)、(2-1-2)、(2-1-3)式で示したように電子運動量密度は、占有された運動量空間の波動関数の二乗によって与えられる。

Fig.5-6 は F.Biggs による原子モデルの電子軌道モデル計算の O2p 軌道と Mn3d 軌道のコンプトンプロファイル^[12]であるが、2p 軌道ではプロファイルが狭く、3d 軌道では広い。したがって O2p 軌道は低運動量で電子運動量密度に寄与するが、Mn3d 軌道の寄与は高い運動量に及ぶ。これにより、2p 軌道と 3d 軌道の識別が可能である。

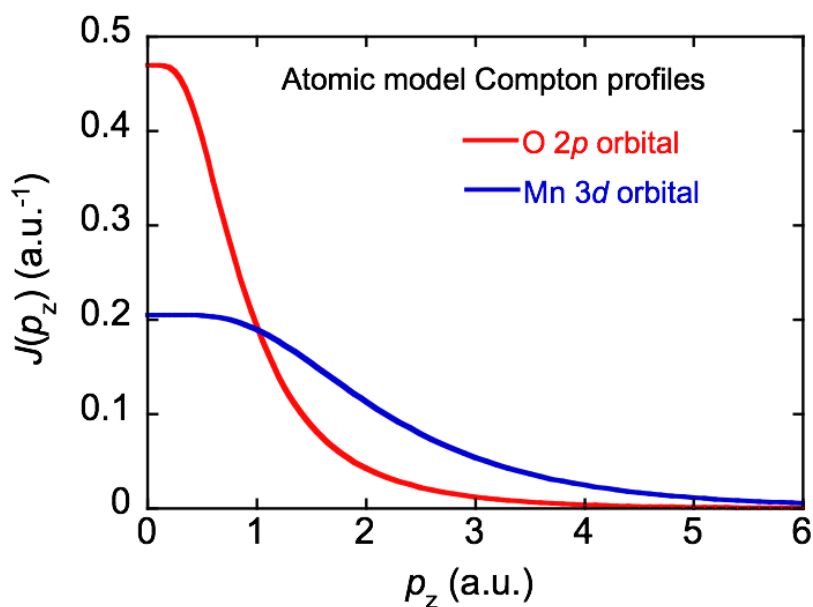


Fig.5-6 Biggs による O と Mn の原子モデルのコンプトンプロファイル

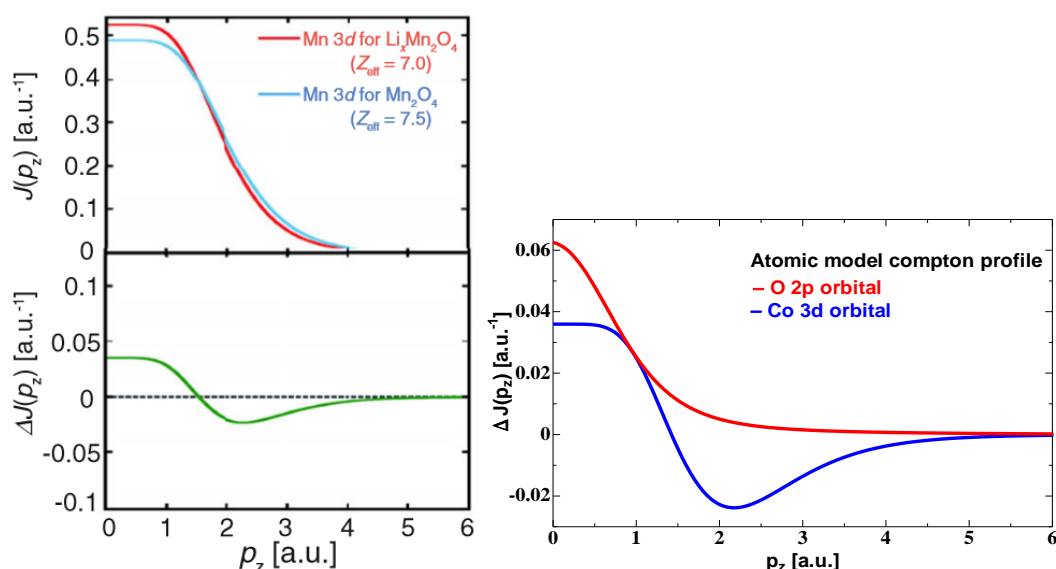


Fig.5-7(左)^[17] $\text{Li}_x\text{Mn}_4\text{O}_4$ と Mn_2O_4 の Mn3d の有効核電荷の大きさを変えたコンプトンプロファイル(上)と、その差分より得た 3d 非局在化効果曲線(下)
 Fig.5-8(右) O2p 軌道と Co3d 軌道のコンプトンプロファイル

ここで、有効核電荷の大きさの違う $\text{Li}_x\text{Mn}_4\text{O}_4$ と Mn_2O_4 の Mn3d のコンプトンプロファイルを Fig.5-7 の上の図に示す。この二つの曲線の差分を Fig.5-8 の下の図に示す。これにより、1.5a.u.~4a.u.の範囲で負の値をとり非局在化効果を表す 3d 軌道の非局在化曲線を得る。この 3d の非局在化効果曲線と O2p 軌道のプロファイルを用いてフィッティングを行うことにより Fig.5-8 の O2p 軌道と Co3d 軌道のプロファイルを導くことができる。この手法を用いてフィッティングし、電子軌道解析を行った。

2[a.u.]付近での負の値が何に起因するか特定するため、電子軌道解析により、それぞれの電子軌道のプロファイルへの寄与を調べる。

Li0.5-0、Li0.75-0.625、Li1-0.625、Li1-0.75 の差分プロファイルについてのフィッティングを行い、Co3d 軌道、O2sp 軌道、その合算の曲線を求めた。結果を Fig.5-9~Fig.5-12 に示す。

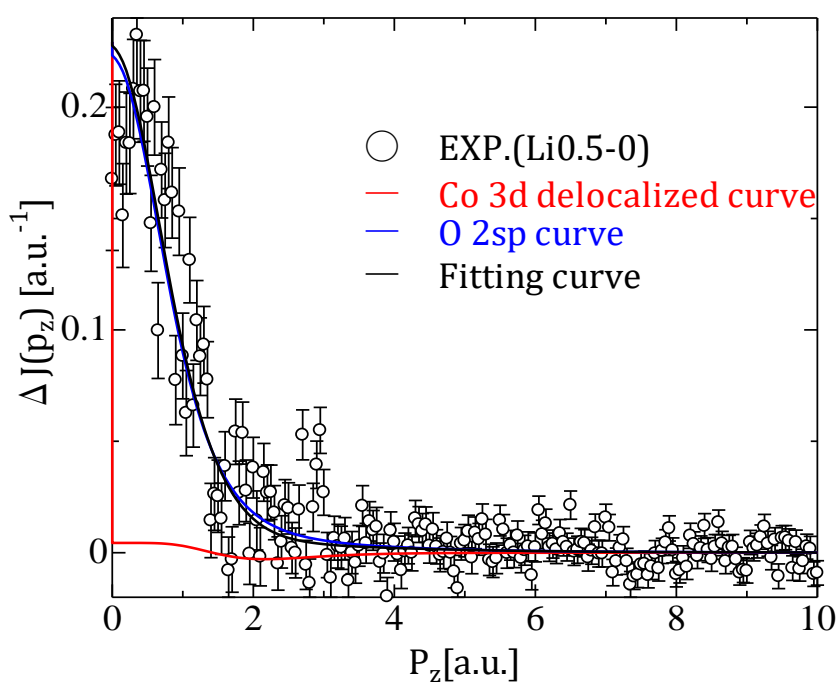


Fig.5-9 Li0.5-0 のフィッティング結果

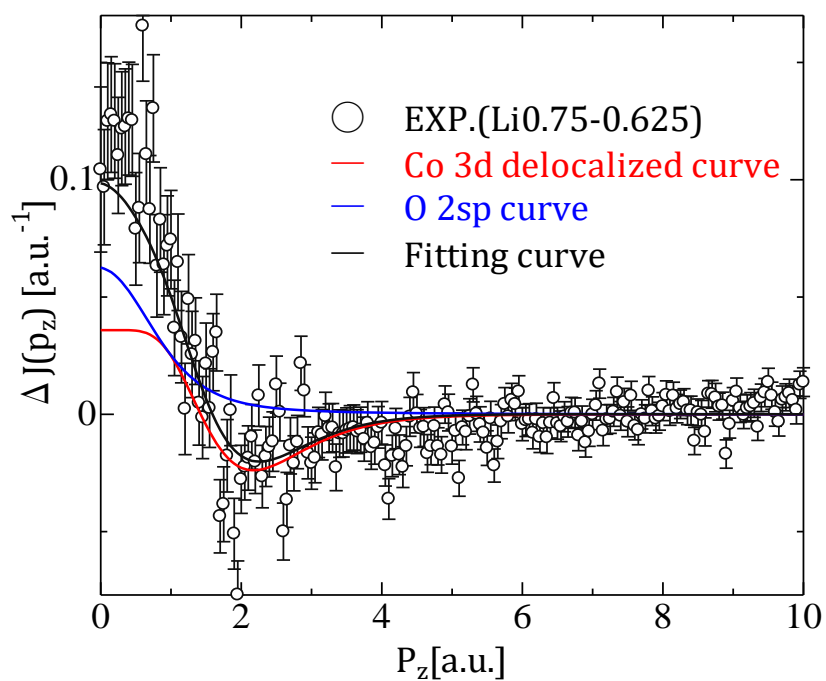


Fig.5-10 Li0.75-0.625 のフィッティング結果

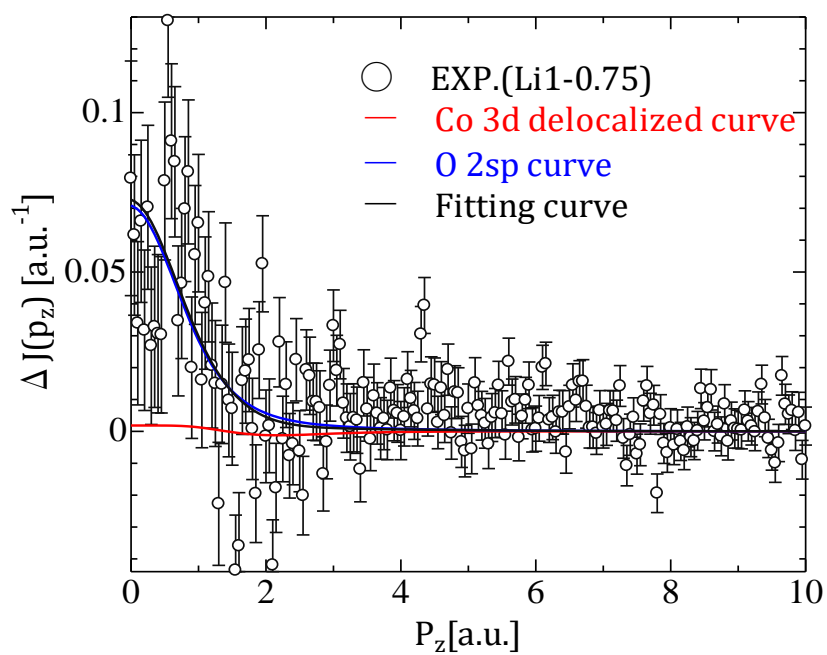


Fig.5-11 Li1.0-0.75 のフィッティング結果

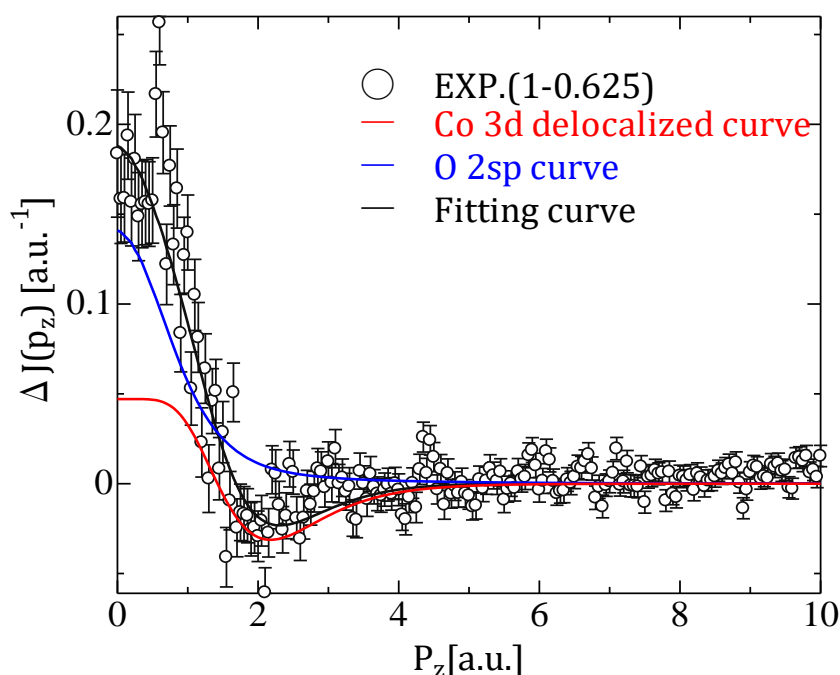


Fig.5-12 Li1.0-0625 のフィッティング結果

ここから、2[a.u.]付近での負の値は非局在化した Co3d 軌道の電子の寄与によるものであり、1[a.u.]以下の電子数の増大には主に O2sp 軌道によるものである。また、2つの軌道の合算の曲線は、実験値の差分にほとんど一致しているため、Li 挿入による電子数の変化は、3d 軌道と 2sp 軌道の電子数の変化によるものであり、その他の軌道の寄与は無視できると考えられる。

ここで、電池動作条件とリチウム濃度について考える。Fig.5-13 は L. Dahéron らによる Li_xCoO_2 の Li 濃度と電池動作状態のグラフ^[18]であるが、L. Dahéron らによると正極材料 Li_xCoO_2 の Li 濃度 $x=0.5\sim0.9$ の範囲で電池として動作し、 $x=0.5\sim0.75$ の範囲で導電率が最適であるとしている。これを踏まえて、電子軌道解析より得た結果について考証する。

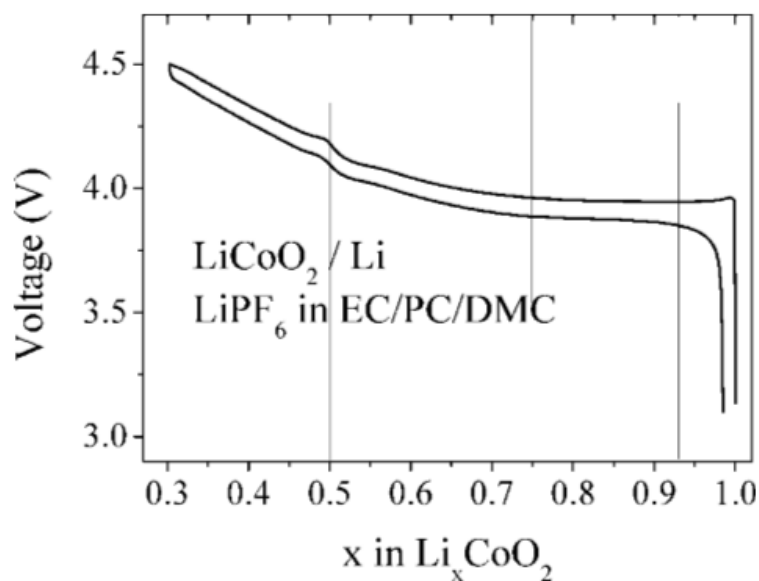


Fig.5-13 Li_xCoO_2 の Li 濃度による電池動作状態

ここで、O2p 軌道曲線の面積に対する Co3d 軌道曲線の面積比を Co3d 軌道の非局在化電子の電子数として Li 原子当たりの差分プロファイルの負の部分に相当する電子数を求めたものを Table5-1 に示した。

Table5-1 差分プロファイルの Co3d 軌道非局在化電子の電子数

Li	Co3d 軌道非局在化電子数
0.0-0.5	0.020±0.012
1.0-0.625	0.355±0.020
1.0-0.75	0.028±0.041
0.75-0.625	0.609±0.046

Table5-1 より、非局在化した Co3d 軌道の電子数は、Li 濃度が 0.625 から 0.75 に増加した時が最も多く、次いで 0.625 から 1.0 に増加した時が多い。この結果は、Li 濃度と電池の動作状態における最適な導電率を示す Li 濃度範囲と、動作条件内の Li 濃度範囲におおむね一致している。また、Li0.5-0 のときの差分プロファイルで負の値が現れなかったことも、電池動作条件の Li 濃度範囲外ということで納得できる。まとめると、最適なバッテリーパフォーマンスに対応する Li_xCoO_2 の Li 濃度範囲をとらえることができた。また、Co3d 軌道の非局在化した電子が多いほど、正極の導電率は向上する。

第 6 章 Li_xFePO_4

今回の研究では Li_xCoO_2 をメインの研究材料としているため、 Li_xFePO_4 の研究にはあまり時間を割くことができなかった。そのため、内容はあまり充実していないが第 6 章は Li_xFePO_4 について書く。

実験は Li_xCoO_2 同様 Spring-8 の実験室で行った。試料はペレット試料($x=0,1$)である。得られたエネルギープロファイルを Fig.6-1,6-2 に示す。また、ch から散乱 X 線エネルギーへの変換には(6-1)式を用いた。

$$E = a \times \text{ch} + b \quad (6-1)$$

E : 散乱 X 線エネルギー[keV]

ch : チャンネル(1~672)

a : エネルギー校正係数 a(0.03002)

b : エネルギー校正係数 b(0.02614)

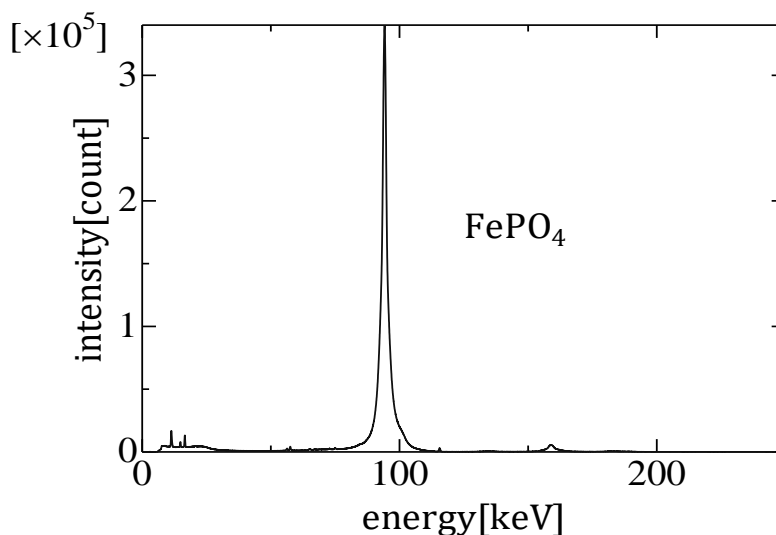


Fig.6-1 FePO_4 のエネルギープロファイル

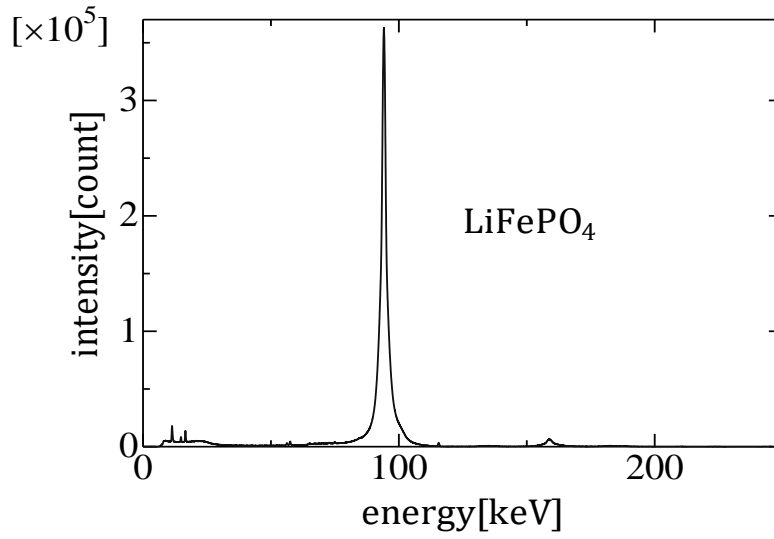


Fig.6-2 LiFePO₄ のエネルギープロファイル

得られたエネルギースペクトルからバックグラウンドおよび多重散乱の補正を行い、求めたエネルギースペクトルの横軸を運動量へと変換する。変換には以下の式を用いた。

$$\frac{p_z}{mc} \cong \frac{E_2 - E_1 + \left(\frac{E_1 E_2}{mc^2}\right)(1 - \cos \theta)}{\sqrt{E_1^2 + E_2^2 - 2E_1 E_2 \cos \theta}} \quad (3-2)$$

E_1 : 入射 X 線のエネルギー 115.56[keV]

E_2 : 散乱 X 線のエネルギー

θ : X 線の散乱角 90.2504088[°]

mc^2 : 510.998902

以上より得られたコンプトンプロファイルを Fig.6-3,6-4 に示す。なお、誤差計算の結果、エラーバーはごく小さいので省略した。

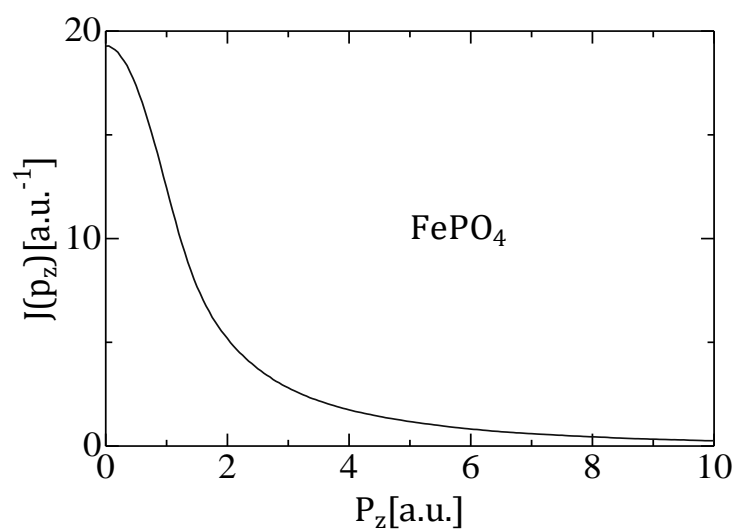


Fig.6-3 FePO_4 のコンプトンプロファイル

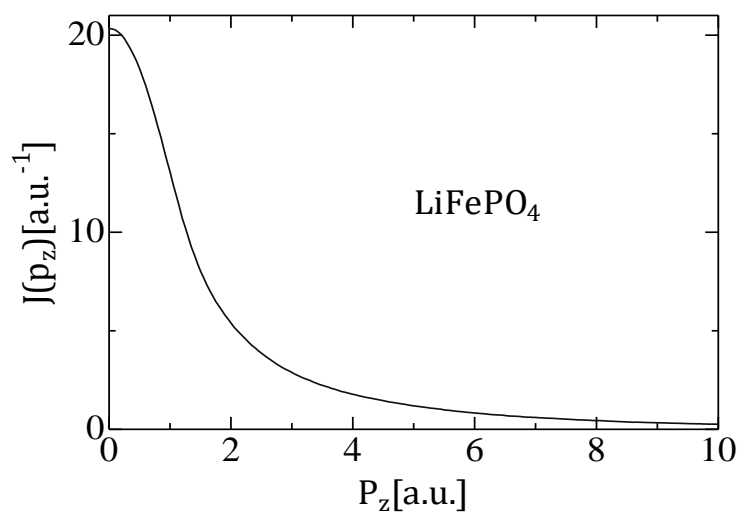


Fig.6-4 LiFePO_4 のコンプトンプロファイル

この 2 つのプロファイルを重ねて比較した図を Fig.6-5 に示す。

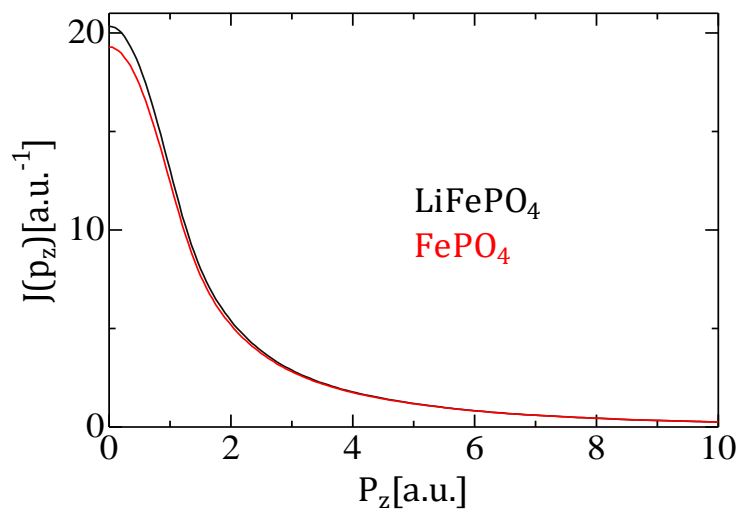


Fig.6-5 Li_xFePO_4 ($x=0,1$) の比較

0~1[a.u.]の範囲に着目すると、コンプトンプロファイルが **Li** の組成に依存していることが見て取れる。これにより、**Li** 組成の違いによるコンプトンプロファイルの差の検出に成功した。

Li_xFePO_4 の電子軌道解析は主に Northeastern University の Hasnain Hafiz 氏が行った。Fig.6-6 に Li_xFePO_4 の **Li** 組成 0 と 1 との差分のプロファイルのフィッティングの結果を示す。

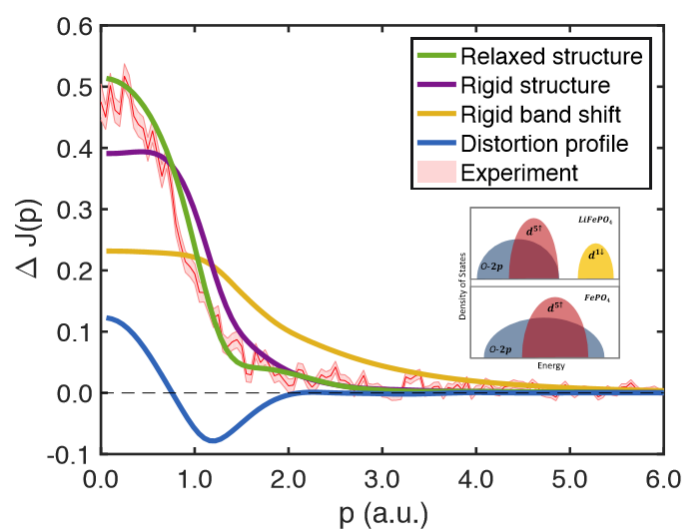


Fig.6-6 差分プロファイルのフィッティング

Fig.6-6 は Li_xFePO_4 の Li 組成が 0 の状態から 1 へと、Li が挿入されることにより、電子はリチウムの 2s 状態から遷移金属軌道の 3d 状態に移動することを表している。このことから、 Li_xFePO_4 の酸化還元軌道は Fe の 3d 軌道である。

第 7 章 結論

本研究では、Li イオン電池正極材料である Li_xCoO_2 について正極材料の酸化還元軌道と電池の特性との関連を調べることを目的に、コンプトン散乱実験を行い、実験より得たコンプトンプロファイルの解析、および KKR-CPA バンド計算、Crystal14 による解析を併用して実験的な検証と理論的な検証を行った。また、 Li_xFePO_4 についてもコンプトン散乱実験を行い、実験データの解析から酸化還元軌道を調べた。

結論として、 Li_xCoO_2 については、Li 挿入に伴う O サイトでの電子の増大より、 Li_xCoO_2 の酸化還元軌道は O2p 軌道であり、正極の導電率は Co3d 軌道の非局在化した電子数に寄与する。このことから、酸化還元軌道が O2p 軌道であることで、満充電状態での酸素の発生により、過充電状態での不安定さ、熱暴走の原因となるのではないかと推測される。また、正極の導電率は Co3d 軌道の非局在化した電子数に寄与することが判明した。これについてさらなる解析を進めれば、電池性能のさらなる向上に貢献するものと思われる。

Li_xFePO_4 については、酸化還元軌道は Fe の 3d 軌道であった。これにより、 Li_xCoO_2 とは違い、過充電状態であっても酸化還元軌道は遷移金属の 3d 軌道であるため、熱暴走の危険はない。ゆえに、反応が安定しているものと考えられる。これは、 Li_xFePO_4 の導電率の低さという問題さえ解決できれば、安全で機能性の高い Li イオン電池の実現が可能となる。

このたびの研究から、コンプトン散乱により電子軌道の特性を調べることで、電池としての特性との関係を見出せることができた。これにより、コンプトン散乱は正極材料の設計の指針とすることができる。

付録

付録として Crystal14 による計算で使用した結晶の種類、空間群、座標、各原子の基底関数の縮約係数と軌道指数、計算条件の計算回数、収束条件などを入力した.d12 ファイルを載せる。基底関数の縮約係数と軌道指数については [19][20][21]を参照した。

[CoO₂]

CO

CRYSTAL

0 0 0

166

2.8161 14.0536

2

27 0.00000 0.00000 0.50000

8 0.00000 0.00000 0.23951

END

27 7

0 0 8 2.0 1.0

341701.0 0.000227

48850.0 0.001929

10400.9 0.0111

2718.99 0.0501

819.661 0.1705

283.878 0.3692

111.017 0.4033

46.4757 0.1433

0 1 6 8.0 1.0

855.558 -0.0054 0.0088

206.504 -0.0684 0.062

69.0516 -0.1316 0.2165

27.2653 0.2616 0.4095

11.5384 0.6287 0.3932

4.2017 0.2706 0.225

0 1 4 8.0 1.0

51.5542 0.0182 -0.0287

18.9092 -0.2432 -0.0937
7.7251 -0.849 0.2036
3.5428 0.8264 1.4188
0 1 1 0.0 1.0
1.4914 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.6031 1.0 1.0
0 3 4 7.0 1.0
29.9009 0.0617
8.1164 0.2835
2.6433 0.529
0.8869 0.4976
0 3 1 0.0 1.0
0.3011 1.0
8 4
0 0 8 2.0 1.0
8020.0 0.00108
1338.0 0.00804
255.4 0.05324
69.22 0.1681
23.90 0.3581
9.264 0.3855
3.851 0.1468
1.212 0.0728
0 1 4 7.0 1.0
49.43 -0.00883 0.00958
10.47 -0.0915 0.0696
3.235 -0.0402 0.2065
1.217 0.379 0.347
0 1 1 0.0 1.0
0.4764 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1802 1.0 1.0
99 0
ENDBS
BIPOSIZE

1295850
EXCHSIZE
720036
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
8 8
MAXCYCLE
1000
FMIXING
70
TOLDEE
8
PPAN
END

$[\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2]$
 $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$
 CRYSTAL
 0 0 0
 166
 5.624 14.26
 6
 3 0.000 0.000 0.500
 3 0.500 0.000 0.500
 27 0.000 0.000 0.000
 27 0.500 0.000 0.000
 8 0.000 0.000 0.26
 8 0.500 1.000 0.26
 ENDG
 3 3
 0 0 6 2. 1.
 700.0 0.001421
 220.0 0.003973
 70.0 0.01639
 20.0 0.089954
 5.0 0.315646
 1.5 0.494595
 0 0 1 1. 1.
 0.5 1.0
 0 2 1 0. 1.
 0.6 1.0
 27 7
 0 0 8 2.0 1.0
 341701.0 0.000227
 48850.0 0.001929
 10400.9 0.0111
 2718.99 0.0501
 819.661 0.1705
 283.878 0.3692
 111.017 0.4033
 46.4757 0.1433

0 1 6 8.0 1.0
 855.558 -0.0054 0.0088
 206.504 -0.0684 0.062
 69.0516 -0.1316 0.2165
 27.2653 0.2616 0.4095
 11.5384 0.6287 0.3932
 4.2017 0.2706 0.225
 0 1 4 8.0 1.0
 51.5542 0.0182 -0.0287
 18.9092 -0.2432 -0.0937
 7.7251 -0.849 0.2036
 3.5428 0.8264 1.4188
 0 1 1 2.0 1.0
 1.4914 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.6031 1.0 1.0
 0 3 4 7.0 1.0
 29.9009 0.0617
 8.1164 0.2835
 2.6433 0.529
 0.8869 0.4976
 0 3 1 0.0 1.0
 0.3011 1.0
 8 4
 0 0 8 2.0 1.0
 8020.0 0.00108
 1338.0 0.00804
 255.4 0.05324
 69.22 0.1681
 23.90 0.3581
 9.264 0.3855
 3.851 0.1468
 1.212 0.0728
 0 1 4 6.0 1.0
 49.43 -0.00883 0.00958
 10.47 -0.0915 0.0696

3.235 -0.0402 0.2065
1.217 0.379 0.347
0 1 1 0.0 1.0
0.4764 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1802 1.0 1.0
99 0
KEEPSYMM
GHOSTS
1
2
ENDBS
BIPOSIZE
1358300
EXCHSIZE
720036
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
8 8
MAXCYCLE
1000
FMIXING
70
TOLDEE
8
PPAN
END

$[\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2]$
 Li05CoO2
 CRYSTAL
 0 0 0
 10
 4.865 2.809 5.063 108.68
 6
 3 0.500 0.000 0.500
 3 0.000 0.500 0.500
 27 0.500 0.500 0.000
 27 0.000 0.000 0.000
 8 0.266 0.000 0.793
 8 0.764 0.500 0.794
 END
 3 2
 0 0 6 2. 1.
 840.0 0.00264
 217.5 0.00850
 72.3 0.0335
 19.66 0.1824
 5.044 0.6379
 1.5 1.0
 0 1 1 1. 1.
 0.510 1.0 1.0
 27 7
 0 0 8 2.0 1.0
 341701.0 0.000227
 48850.0 0.001929
 10400.9 0.0111
 2718.99 0.0501
 819.661 0.1705
 283.878 0.3692
 111.017 0.4033
 46.4757 0.1433
 0 1 6 8.0 1.0
 855.558 -0.0054 0.0088

206.504 -0.0684 0.062
 69.0516 -0.1316 0.2165
 27.2653 0.2616 0.4095
 11.5384 0.6287 0.3932
 4.2017 0.2706 0.225
 0 1 4 8.0 1.0
 51.5542 0.0182 -0.0287
 18.9092 -0.2432 -0.0937
 7.7251 -0.849 0.2036
 3.5428 0.8264 1.4188
 0 1 1 2.0 1.0
 1.4914 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.6031 1.0 1.0
 0 3 4 7.0 1.0
 29.9009 0.0617
 8.1164 0.2835
 2.6433 0.529
 0.8869 0.4976
 0 3 1 0.0 1.0
 0.3011 1.0
 8 4
 0 0 8 2.0 1.0
 8020.0 0.00108
 1338.0 0.00804
 255.4 0.05324
 69.22 0.1681
 23.90 0.3581
 9.264 0.3855
 3.851 0.1468
 1.212 0.0728
 0 1 4 6.0 1.0
 49.43 -0.00883 0.00958
 10.47 -0.0915 0.0696
 3.235 -0.0402 0.2065
 1.217 0.379 0.347

0 1 1 0.0 1.0
0.4764 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1802 1.0 1.0
99 0
KEEPSYMM
GHOSTS
1
2
ENDBS
BIPOSIZE
1358300
EXCHSIZE
720036
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
8 8
MAXCYCLE
1000
FMIXING
70
TOLDEE
8
PPAN
END

$[\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2]$
 Li075CoO2
 CRYSTAL
 0 0 0
 166
 5.62344 14.2863
 6
 3 0.000 0.000 0.500
 3 0.500 0.000 0.500
 27 0.000 0.000 0.000
 27 0.500 0.000 0.000
 8 0.000 0.000 0.26
 8 0.500 1.000 0.26
 ENDG
 3 3
 0 0 6 2. 1.
 700.0 0.001421
 220.0 0.003973
 70.0 0.01639
 20.0 0.089954
 5.0 0.315646
 1.5 0.494595
 0 0 1 1. 1.
 0.5 1.0
 0 2 1 0. 1.
 0.6 1.0
 27 7
 0 0 8 2.0 1.0
 341701.0 0.000227
 48850.0 0.001929
 10400.9 0.0111
 2718.99 0.0501
 819.661 0.1705
 283.878 0.3692
 111.017 0.4033
 46.4757 0.1433

0 1 6 8.0 1.0
 855.558 -0.0054 0.0088
 206.504 -0.0684 0.062
 69.0516 -0.1316 0.2165
 27.2653 0.2616 0.4095
 11.5384 0.6287 0.3932
 4.2017 0.2706 0.225
 0 1 4 8.0 1.0
 51.5542 0.0182 -0.0287
 18.9092 -0.2432 -0.0937
 7.7251 -0.849 0.2036
 3.5428 0.8264 1.4188
 0 1 1 2.0 1.0
 1.4914 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.6031 1.0 1.0
 0 3 4 7.0 1.0
 29.9009 0.0617
 8.1164 0.2835
 2.6433 0.529
 0.8869 0.4976
 0 3 1 0.0 1.0
 0.3011 1.0
 8 4
 0 0 8 2.0 1.0
 8020.0 0.00108
 1338.0 0.00804
 255.4 0.05324
 69.22 0.1681
 23.90 0.3581
 9.264 0.3855
 3.851 0.1468
 1.212 0.0728
 0 1 4 6.0 1.0
 49.43 -0.00883 0.00958
 10.47 -0.0915 0.0696

3.235 -0.0402 0.2065
1.217 0.379 0.347
0 1 1 0.0 1.0
0.4764 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1802 1.0 1.0
99 0
KEEPSYMM
GHOSTS
1
1
ENDBS
BIPOSIZE
1358300
EXCHSIZE
720036
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
8 8
MAXCYCLE
1000
FMIXING
70
TOLDEE
8
PPAN
END

```

[LiCoO2]
LiCoO2
CRYSTAL
0 0 0
166
2.8166 14.0452
3
3 0.000 0.000 0.500
27 0.000 0.000 0.000
8 0.000 0.000 0.26
ENDG
3 3
0 0 6 2. 1.
700.0 0.001421
220.0 0.003973
70.0 0.01639
20.0 0.089954
5.0 0.315646
1.5 0.494595
0 0 1 1. 1.
0.5 1.0
0 2 1 0. 1.
0.6 1.0
27 7
0 0 8 2.0 1.0
341701.0 0.000227
48850.0 0.001929
10400.9 0.0111
2718.99 0.0501
819.661 0.1705
283.878 0.3692
111.017 0.4033
46.4757 0.1433
0 1 6 8.0 1.0
855.558 -0.0054 0.0088
206.504 -0.0684 0.062

```


69.0516 -0.1316 0.2165
 27.2653 0.2616 0.4095
 11.5384 0.6287 0.3932
 4.2017 0.2706 0.225
 0 1 4 8.0 1.0
 51.5542 0.0182 -0.0287
 18.9092 -0.2432 -0.0937
 7.7251 -0.849 0.2036
 3.5428 0.8264 1.4188
 0 1 1 2.0 1.0
 1.4914 1.0 1.0
 0 1 1 0.0 1.0
 0.6031 1.0 1.0
 0 3 4 7.0 1.0
 29.9009 0.0617
 8.1164 0.2835
 2.6433 0.529
 0.8869 0.4976
 0 3 1 0.0 1.0
 0.3011 1.0
 8 4
 0 0 8 2.0 1.0
 8020.0 0.00108
 1338.0 0.00804
 255.4 0.05324
 69.22 0.1681
 23.90 0.3581
 9.264 0.3855
 3.851 0.1468
 1.212 0.0728
 0 1 4 6.0 1.0
 49.43 -0.00883 0.00958
 10.47 -0.0915 0.0696
 3.235 -0.0402 0.2065
 1.217 0.379 0.347
 0 1 1 0.0 1.0

```
0.4764 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1802 1.0 1.0
99 0
ENDBS
BIPOSIZE
1358300
EXCHSIZE
720036
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
8 8
MAXCYCLE
1000
FMIXING
70
TOLDEE
8
PPAN
END
```

参考文献

- [1]リチウムイオン電池の豆知識
<http://michinokutrade.hateblo.jp/entry/2015/12/06/112614>
- [2]「リチウムイオン二次電池の長期信頼性と性能の確保」 第1章 第3節 汎用電池の構成材料 小山 昇 サイエンス&テクノロジー株式会社 2016
- [3]R. Ribberfors, “Relationship of the relativistic Compton cross section to the momentum distribution of bound electron states”, Phys. Rev. B, vol.12 No.6, 1975
- [4]B. Barbiellini, “A natural orbital method for the electron momentum distribution in mater”, J. Phys. Chem. Solds, vol.61, No3, 2000
- [5]M. J. Cooper, P. E. Mijnarends, N. Shiotani, N. Sakai, and A.Bansil, “X-ray Compton scattering”, Oxford Univ. Press, Oxford, 2004
- [6]R. G. Parr and W. Yang, “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford, New York, 1989 (日本語訳、狩野 覚, 吉田 元二, 関 元「原子・分子の密度汎関数法」シュプリンガー・フェアラーク東京
- [7]P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 B864,1964
- [8]W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. 140 A1133, 1965
- [9]「分子軌道法」藤永茂 岩波書店 1980
- [10]H. B. Yahia, M. Shikano, and H Kobayashi “Phase Transition Mechanisms in Li_xCoO_2 ($0.25 \leq x \leq 1$) Based on Group-Subgroup Transformations”, Chem. Mater, 2013, 25, 3687-3701
- [11]Y. Takahashi, N. Kijima, K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida, J. Akimoto, “Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO_2 single crystal” J. of Solid State Chem. 180 (2007) 313-321
- [12]F. Biggs, “Hartree-Fock Compton profiles for the elements”, Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 16, Issue 3, September 1975, 201-309
- [13]群馬大学大学院工学系研究科修士学位論文 郷 直人 2013年3月
- [14]群馬大学大学院工学系研究科修士学位論文 峯岸 克彦 2014年3月
- [15]B. Barbiellini, K. Suzuki, “Identifying a descriptor for d-orbital delocalization in cathodes of Li batteries based on x-ray Compton scattering” Appl. Phys. Lett., 109, 073102, 2016
- [16] Private communication
- [17] K. Suzuki, B. Barbiellini, “Extracting the Redox Orbital in Li Battery Materials with High-Resolution X-Ray Compton Scattering Spectroscopy”,

- Phys. Rev. Lett., 114, 087401, 2015
- [18] L. Dahéron, R. Dedryvère, “Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO₂ to CoO₂ Investigated by XPS”, Chem. Mater. 2008, 20, 583–590
- [19] R. Dovesi, E. Ermondi, E. Ferrero, C. Pisani and C. Roetti, “Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set”, Phys. Rev. B 29, 3591-3600 (1983).
- [20] R. Dovesi, F. Freyria Fava, C. Roetti and V.R. Saunders, “Structural, electronic and magnetic properties of KMF₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni)”, Faraday Discuss. 106, 173-187 (1997).
- [21] M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt and E. Apra, “An ab initio Hartree-Fock study of MnO and NiO”, Phys. Rev. B 50, 5041-5054 (1994)

学会発表および論文

[学会発表]

- [1] Electronic Structure Analysis of LiCoO₂ and LiFePO₄ as a Li Battery Cathode Material

Ryota Yamada, Kosuke Suzuki, Ayahito Suzuki, Masayoshi Ito, Yoshiharu Sakurai, Yuki Orikasa, Yoshiharu Utimoto, Bernardo Barbiellini, Hasnain Hafiz, Aran Bansil and Hiroshi Sakurai

GUMI & MADE 2016, 2016.12.9 Kiryu City Performing Arts Center

- [2] Li 電池正極材料としての Li_xCoO₂ と Li_xFePO_x の電子構造解析

山田涼太、鈴木操士、鈴木宏輔、櫻井浩、石川泰己、伊藤真義、櫻井吉晴、折笠有基、内本喜晴、B. Barbiellini, H. Hafiz, A. Bansil

第 30 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム

[論文]

Identifying a descriptor for d-orbital delocalization in cathodes of Li batteries based on x-ray Compton scattering

B. Barbiellini, K. Suzuki, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Ito, K. Yamamoto, Yung Jui Wang, H. Hafiz, R. Yamada, Y. Utimoto, A. Bansil, Y. Sakurai, and H. Sakurai

Appl. Phys. Lett., 109, 073102, 2016

謝辞

本研究の実験、解析を進める上で大変多くの御指導と御鞭撻を賜り、また、本論文において始終適切なご指導を頂きました、群馬大学理工学府櫻井浩教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、始終適切な御指導と御鞭撻を賜りました、群馬大学鈴木宏輔助教に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、多くの御指導と御鞭撻を賜りました群馬大学理工学府伊藤正久教授、古澤伸一准教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究について、多くの有益な助言と御指導を頂きました加藤忠研究員、星和志研究員に深く感謝いたします。

実験を行った SPring-8 BL08W の担当者である伊藤真義先生と櫻井吉晴先生には大変多くの御協力と御助言を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、日頃より多くの御協力と激励を頂きました群馬大学理工学府櫻井浩研究室、伊藤正久研究室、古澤伸一研究室、後藤民浩研究室の皆様我心から御礼申し上げます。

平成 29 年 3 月 4 日
群馬大学 理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム
櫻井研究室
修士 2 年 山田 涼太